Synthese und Anwendung homogener Metallkatalysatoren mit polymeren Liganden

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Artur Gaede
aus Lam/Ndb.

1978

78 519

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523712_0046

Synthese und Anwendung homogener Metallkatalysatoren mit polymeren Liganden

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Artur Gieselt

aus Lenkholt

1978

Synthese und Anwendung homogener Metallkatalysatoren mit polymeren Liganden

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Artur Gaede

aus Lam/Ndb.

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Oktober 1978

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Voelter

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Bayer am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Bayer, danke ich sehr herzlich für seine großzügige Unterstützung und Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	4
1.	Herstellung der Trägerpolymere	4
1.1.	Polystyrolderivate	4
1.1.1.	Poly-p-chlormethylstyrol	5
1.1.2.	Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphan und -phosphanoxid	15
1.1.3.	Poly-p-jodstyrol	27
1.1.4.	Poly-p-vinyltriphenylphosphan und -phosphanoxid	27
1.2.	Polyäthylenoxid-Derivate	33
1.3.	Statistische Verteilung der substituierten Gruppen bei polymeranalogen Reaktionen	39
2.	Polymer-Übergangsmetallkomplexe	45
2.1.	Kobalt- und Nickel-Komplexe	45
2.2.	Charakterisierung der polymeren Komplexe und Vergleich mit niedermolekularen	52
2.2.1.	Elementaranalyse der Kobalt- und Nickelkomplexe	52
2.2.2.	Elektronenspektren der Kobaltkomplexe	80
2.2.3.	IR-Spektren der Kobaltkomplexe	84
2.2.4.	Magnetische Eigenschaften der Kobaltkomplexe	89
2.2.5.	Polymerer Nickelkomplex	103
2.2.6.	Polymerer Eisenkomplex	105
3.	Hydroformylierung	108
3.1.	Durchführung der Katalyse	116
3.1.1.	Hydroformylierung mit $Co_2(CO)_8$ und seine Modifizierung mit niedermolekularen und polymeren Phosphan- und Phosphanoxidliganden	119

		Seite
3.1.2.	Recyclisierung	126
3.1.3.	Mechanismus der Hydroformylierung am löslichen polymeren Träger	127
3.1.4.	Nachteile der Katalyse an löslichen polymeren Polystyrolträgern	128
3.1.5.	Hydroformylierung mit CoX_2L_2 Komplexen als Prokatalysatoren	130
3.1.6.	Recyclisierung des polymeren Kobaltphosphanoxidkomplexes	134
3.1.7.	Hydroformylierung mit NiX_2P_2 Komplexen als Prokatalysatoren	137
3.1.8.	Hydroformylierung mit polymeren Eisenkatalysatoren	139
C	EXPERIMENTELLER TEIL	142
1.	Allgemeines	142
1.1.	Geräte	142
1.2.	Lösungsmittel und Chemikalien	143
2.	Herstellung der Liganden	143
2.1.	Poly-p-chlormethylstyrol	143
2.2.	Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphan	144
2.3.	Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphanoxid	145
2.4.	Poly-p-jodstyrol	146
2.5.	Poly-p-vinyltriphenylphosphan	146
2.6.	Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid	147
2.7.	PEO-Dijodid	147
2.8.	Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid	149
2.9.	Niedermolekulare Vergleichsverbindungen	151
3.	Herstellung der Komplexe	158
3.1.	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$	158
3.2.	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Methode 1)	158
3.3.	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Methode 2)	159

		Seite
3.4.	$CoCl_2(PS\text{-}P(Ph)_2)_2$	159
3.5.	$CoCl_2(PEO\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	160
3.6.	$CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	160
3.7.	$CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	161
3.8.	$CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	161
3.9.	$NiBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$	162
3.10.	Polymerer Eisenkomplex	162
3.11.	$CpFe(CO)_2Br$	163
3.12.	Niedermolekulare Komplexe	164
3.13.	Allgemeine Beschreibung einer Hydroformylierung	164
D	ZUSAMMENFASSUNG	166
E	LITERATURVERZEICHNIS	169
F	ABKÜRZUNGEN	176

A. EINLEITUNG

Ungefähr 70 % aller Prozesse der chemischen Industrie und nahezu alle Stoffumwandlungsvorgänge in lebenden Organismen werden durch Katalysatoren gesteuert. Während in der Technik die heterogene Katalyse aufgrund der besseren Abtrennbarkeit der gebildeten Produkte vom Katalysator hauptsächlich angewandt wird, bedient sich der lebende Organismus bevorzugt auch der homogenen Katalyse. Sie besitzt gegenüber der heterogenen einige Vorteile. So ist vor allem wichtig, daß in homogener Lösung normalerweise alle aktiven Katalysatormoleküle einheitlich aufgebaut und dem Angriff des Substrats gleich gut zugänglich sind, was bei heterogenen Katalysatoren nicht der Fall ist. Dieser Faktor wird als wesentlicher Grund für die hohe Aktivität und Selektivität vieler Komplexkatalysatoren angesehen. Er erleichtert außerdem die kinetische Analyse der Reaktion und die Begründung von Reaktionsmechanismen.
Andererseits kann jedoch nicht geleugnet werden, daß sich aus der homogenen Reaktionsführung bei katalytischen Prozessen auch einige schwerwiegende Nachteile ergeben, die einer technischen Realisierung im Wege stehen. Während bei der heterogenen Katalyse Katalysator und Reaktionsprodukte in zwei verschiedenen Phasen vorliegen und deshalb einfach voneinander getrennt werden können, sind bei der homogenen Katalyse zusätzliche Destillations-, Fällungs-, Adsorptions- oder Extraktions-Operationen notwendig, die häufig einen diskontinuierlichen Prozeßablauf erzwingen und das Verfahren verteuern. Hinzu kommt, daß solche Trennoperationen die homogenen Katalysatoren oft zerstören oder weitgehend desaktivieren.

Diese Schwierigkeiten haben vielfältige Bemühungen ausgelöst, die Vorteile der homogenen mit denen der heterogenen Katalyse zu kombinieren, indem man den Komplexkatalysator an eine gegenüber den Reaktanden immobile Matrix bindet. Bevorzugt werden organische oder anorganische Träger, an die Übergangsmetalle koordinativ gebunden werden. Zwar ist die Herstellung der unlöslichen Matrix meistens aufwendig und teuer, doch kann man mit diesem Fixierungsprinzip auch elektroneutrale Komplexverbindungen hinreichend fest an den Träger binden, so daß dabei zugleich ein chemisch modifizierender Einfluß auf das aktive Zentrum ausgeübt wird (1,2).

Der Einsatz trägerfixierter, unlöslicher Komplexkatalysatoren bringt häufig Probleme mit sich, die bei der homogenen Katalyse keine Rolle spielen. So unterliegt die koordinative Bindung zwischen einer kovalent an den Träger gebundenen Ankergruppe und dem Metall stets einer mehr oder minder großen Dissoziation, die in günstigen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze liegt, in anderen jedoch ein merkliches Auswaschen der aktiven Komponente zur Folge haben kann. Die Ablösung des Metalls wird oft noch dadurch begünstigt, daß die eingesetzten Substrate selbst Komplexbildner sind und mit den trägerfixierten Liganden um das Metall konkurrieren können. Auf diese Weise kann es zu einem allmählichen Ausbluten des matrixgebundenen Katalysators kommen. Die Dissoziationstendenz kann jedoch auch für eine günstige Reaktionsführung ausgenutzt werden, wenn unter Katalysebedingungen der aktive Komplex weitgehend in dissoziiertem Zustand katalysiert, bei der Abtrennung der Reaktionsprodukte diese aktive Spezies jedoch wieder weitgehend an den Träger fixiert wird. Der Träger wirkt in diesem Falle als Katalysatorreservoir, aus dem man den benötigten Katalysator reversibel

entnehmen kann. Diesen Katalysator kann man als Depot-Katalysator bezeichnen.

Ein weiteres Problem bei der Verwendung von unlöslichen, trägerfixierten Katalysatoren ergibt sich aus der diffusionsbedingten Behinderung der Katalyse, die zu einer Verringerung der Aktivität führt. Zur Vermeidung dieses Effektes wurden im Arbeitskreis Bayer lösliche, phosphanmodifizierte Polymere eingeführt (3-6), die als Komplexliganden für Übergangsmetallkatalysatoren eingesetzt werden können. Die polymeren Komplexe sind je nach Art des Trägers löslich, bewerkstelligen die Katalyse von chemischen Reaktionen in homogener Phase und lassen sich durch Fällung, Gelchromatographie oder Membranfiltration von niedermolekularen Reaktionsprodukten quantitativ abtrennen.

In dieser Arbeit werden lösliche, phosphanmodifizierte Polymere synthetisiert und charakterisiert, auf ihre Komplexbildungseigenschaften hin untersucht und ihr Verhalten bei homogenen Katalysen studiert.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Herstellung der Trägerpolymere

1.1. Polystyrolderivate

Für die Verwendung von Polystyrol als polymere Träger sind mehrere Gründe maßgebend. Es ist leicht zugänglich, billig und relativ stabil. Seine Fuktionalisierung durch polymeranaloge Reaktionen ist mit geringem Aufwand durchführbar.
Die hier eingesetzten, löslichen ataktischen Polystyrole wurden von der Firma BASF zur Verfügung gestellt und durch radikalische Blockpolymerisation hergestellt.
Die für eine Übergangsmetallkomplexbildung benötigten Phosphan- und Phosphanoxidgruppen werden nach zwei Methoden eingeführt:

Abb. 1a

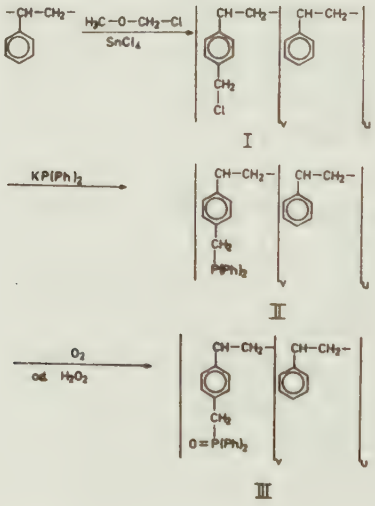
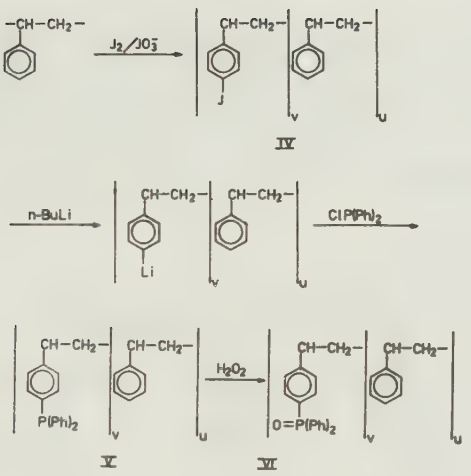


Abb. 1b



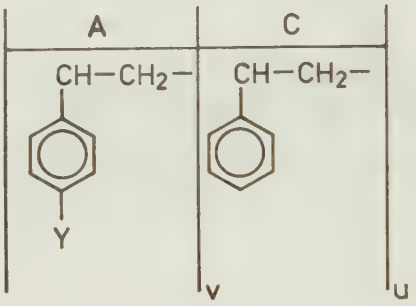
1.1.1. Poly-p-chlormethylstyrol
(chlormethyliertes Polystyrol)

Poly-p-chlormethylstyrol wird nach einer Variante von Pepper, Paisley und Young (7) gemäß Abb. 1a synthetisiert. Durch Variieren des Mengenverhältnisses des Chlormethylmethyläthers zu $SnCl_4$ und unterschiedliche Reaktionszeiten kann die Beladung der Phenyl- mit Chlormethylgruppen (2) gesteuert werden. Allerdings empfiehlt es sich nicht, zu hohe Mengen $SnCl_4$ einzusetzen oder zu lange Reaktionszeiten anzuwenden, da dadurch eine Quervernetzung des Polystyrols durch Friedel-Crafts-Alkylierung begünstigt wird. Eine 100%ige Beladung ist deshalb mit dieser Methode nicht möglich.

Die Charakterisierung des Polymers erfolgt durch Elementaranalyse, IR und NMR.

Zunächst wird eine Gleichung abgeleitet, die es erlaubt, bei Copolymeren des Types I (Abb. 2) aus der Elementaranalyse eines in der Gruppe Y enthaltenen Heteroelements die Zusammensetzung in Mol % zu berechnen.

Abb. 2



Y = $-CH_2-Cl$, $-CH_2-P(Ph)_2$, $-CH_2-P(O)(Ph)_2$, $-P(Ph)_2$ ----

Es gelten folgende Beziehungen:

$$M_A = \frac{100\ v}{u + v} = \frac{100\ v}{z} \qquad \text{I}$$

$$u + v = z$$

$$Y_x = \frac{100\ v\ AG_x}{MG_L} \qquad \text{II}$$

M_A: Mol % des Grundbausteins A

Y_x: Gew. % des Heteroelements X in der Gruppe Y

AG_x: Atomgewicht des Heteroelements X

MG_L: mittleres Molekulargewicht des Polymers

A, C: Molekulargewichte der Grundbausteine A und C

MG_L: vA + uC

mit A - C = F A = F + C erhält man:

$MG_L = C(v + u) + vF = zC + vF = zC + v(A - C)$

eingesetzt in II:

$$Y_x = \frac{100\ v\ AG_x}{zC + v(A-C)}$$

Durch Auflösen nach v erhält man:

$$v = \frac{Y_x\ zC}{100\ AG_x - Y_x(A-C)}$$

Einsetzen in Gleichung I:

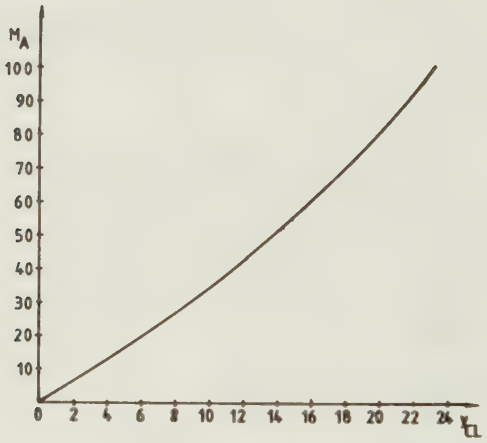
$$M_A = \frac{100}{\frac{100\ AG_x}{Y_x C} - \frac{A}{C} + 1} \qquad \text{Gl. 1}$$

$$M_C = 100 - M_A$$

Durch Einsetzen des durch Elementaranalyse bestimmten Gehalts des Heteroelements X in Gew. % kann die Beladung, d. h. der Gehalt des Grundbausteins A in Mol % berechnet werden.

Abb. 3 gibt diesen Zusammenhang für Poly-p-chlormethylstyrol graphisch wieder.

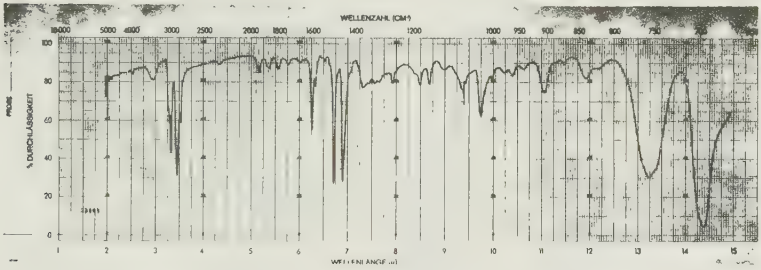
Abb. 3



Bei einem Gehalt von 23,23 Gew. % Chlor ist 100%ige Beladung erreicht, die wie schon erwähnt durch Chlormethylierung mit $SnCl_4$ als Katalysator nicht zu erzielen ist. Die graphische Darstellung der Gl. 1 hat den Vorteil, auf einen Blick die Zusammensetzung des Polymers anhand des Elementaranalysenergebnisses bestimmen zu können. Bei entsprechend großem Maßstab des Diagramms ist der Ablesefehler relativ gering.

Abb. 4 zeigt das IR-Spektrum eines zu 4,4 Mol % beladenen Poly-p-chlormethylstyrols.

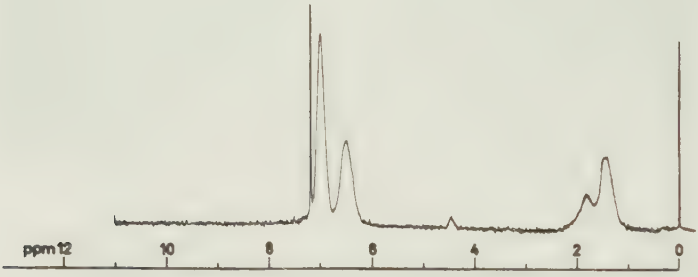
Abb. 4 IR-Spektrum von Poly-p-chlormethylstyrol (4,4 Mol % Chlormethylgrundbaustein, P = 1027)



Neben den für Polystyrol charakteristischen Banden (8) tritt eine Bande bei 839 cm^{-1} auf, bei der es sich um die für p-Substitution charakteristische Deformationsschwingung δ(CH o.o.p.) handelt. C-Cl-Valenzschwingungen befinden sich normalerweise im Bereich von 800 - <600 cm^{-1} (9). Da unterhalb von 700 cm^{-1} keine im Vergleich zu reinem Polystyrol neue Bande vorkommt, die der C-Cl-Schwingung zuzuordnen wäre, muß angenommen werden, daß sie von der δ(CH o.o.p.)-Bande des Polystyrols verdeckt wird. Durch Vergleich mit den Verbindungen p-H_3C-C_6H_4-CH_2-Cl und p-H_5C_2-C_6H_4-CH_2-Cl, bei denen die C-Cl-Valenzschwingungen bei 723 und 719 cm^{-1} anzutreffen sind, läßt sich diese Vermutung bestätigen. Die Bande bei 1263 cm^{-1}, die mit steigender Beladung des Polymers zunimmt, könnte einer Kombinationsschwingung der verdeckten C-Cl-Valenzschwingung mit einer Bande bei 539 cm^{-1} zugeordnet werden.

Abb. 5 zeigt das ^{1}H-FT-NMR-Spektrum dieser Verbindung. In Tab. 1 ist die Zuordnung der Signale dargestellt.

Abb. 5 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von Poly-p-chlormethylstyrol in $CDCl_3$ (4,4 Mol % Chlormethylgrundbaustein, P = 1027), Standard TMS

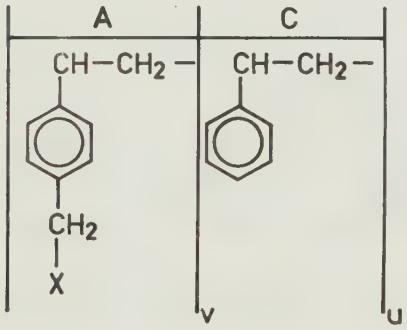


Tab. 1 Verschiebung und Zuordnung der Protonenresonanzsignale von Poly-p-chlormethylstyrol

ppm-Werte	Zuordnung
1,47	Methylenprotonen von PS
1,83	Methinprotonen von PS
4,48	Methylenprotonen der Chlormethyl-gruppe
6,5	Ortho-Protonen
7,0	restliche Phenylringprotonen

Charakteristisch für dieses Copolymer ist das Signal der Methylenprotonen der Chlormethylgruppe. Alle anderen Signale findet man auch beim reinen Polystyrol wieder. Mittels des Chlormethylsignals läßt sich die Beladung an Chlormethylgruppen quantitativ in folgender Weise mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmen.

Abb. 6



X kann jede Gruppe sein, die selber keine Protonen besitzt, die im Bereich der Polyäthylenkette und der $-CH_2-X$ Protonen absorbieren (z.B. X = Cl, $-P(Ph)_2$, $-P(O)(Ph)_2$ usw.).
Unter der Voraussetzung, daß die Fläche der ^{1}H-Signale proportional zur Anzahl der Protonen ist, gelten folgende Beziehungen:

F_{CH_2}: Fläche der Methylenprotonen der Polyäthylenkette

F_{CH}: Fläche der Methinprotonen der Polyäthylenkette

$F^{x}_{CH_2}$: Fläche der Methylenprotonen der $-CH_2-X$ Gruppe

F_{Ges}: Gesamtfläche der Methylen- und Methinprotonen der Polyäthylengruppe

$$\frac{F_{CH_2}}{2} + F_{CH} = 2(v + u)$$

$$v + u = \frac{F_{CH_2} + 2\,F_{CH}}{4}$$

$$\frac{F^{x}_{CH_2}}{2} = v$$

mit $M_A = \frac{100\,v}{u + v}$ ergibt sich:

$$M_A = \frac{200\,F^{x}_{CH_2}}{F_{CH_2} + 2\,F_{CH}}$$

mit $F_{CH_2} = 2\,F_{CH}$ und $F_{Ges} = F_{CH_2} + F_{CH} = 3\,F_{CH}$

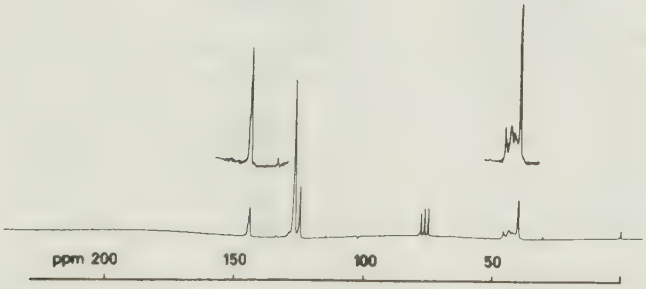
erhält man daraus:

$$M_A = \frac{150\,F^{x}_{CH_2}}{F_{Ges}} \qquad \text{Gl. 2}$$

Durch Einsetzung in Gl. 1 kann man den Gehalt eines Heteroelements in der Gruppe X in Gew. % erhalten.
Das Spektrum der Abb. 5 einer gut gereinigten Polymerprobe wurde durch Bestimmung der Flächen und Einsetzen in Gl. 2 ausgewertet. Man erhält eine Beladung von $M_A = 4,3$ Mol % = 1,44Gew.% Cl.
Durch Elementaranalyse derselben Verbindung gewinnt man die Werte 1,5 Gew. % Cl $\hat{=}$ $M_A = 4,5$ Mol %.

Der Vergleich zeigt, daß die Abweichungen relativ gering sind. Da eine elementaranalytsiche Cl-Bestimmung einfacher auszuführen ist als eine ^{1}H-FT-NMR Messung bei Polymeren, für die man lange Meßzeiten benötigt, sollte man meinen, daß das NMR-Verfahren ohne Bedeutung ist. Dies ist jedoch nicht der Fall, da wie die Praxis zeigt, das $SnCl_4$ nur durch sehr häufiges Umfällen und Membranfiltration des Polymers entfernt werden kann. Das NMR-Verfahren kann deshalb Aufschluß darüber geben, ob noch größere Mengen $SnCl_4$ vorhanden sind.
Wie später noch gezeigt wird, kann die Beladungsbestimmung mittels der Protonenresonanz auch zur indirekten Phosphorbestimmung von phosphanfunktionalisierten Polymeren benutzt werden.
Das Poly-p-chlormethylstyrol kann auch durch ^{13}C-NMR charakterisiert werden.

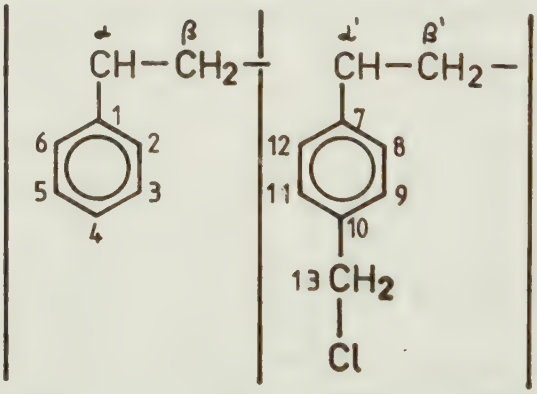
Abb. 7 ^{13}C-FT-NMR-Spektrum von Poly-p-chlormethylstyrol in $CDCl_3$



Tab. 2 Zuordnung des ^{13}C-NMR-Spektrums von Poly-p-chlormethylstyrol

ppm-Werte	Zuordnung
41 - 46	C_α, $C_{\alpha'}$
40,5	C_β, $C_{\beta'}$
46,2	C_{13}
125,7	C_4
128,0	$C_{2,6,3,5}$ und $C_{8,12,9,11,7}$
134,8	C_{10}
145,4 - 146,1	C_1
30,8	Verunreinigung des $CDCl_3$ durch Aceton

Die C-Atome werden folgendermaßen beziffert:



Charakteristisch für die Chlormethylgruppe sind die Absorptionen bei 134,8 ppm von C_{10} und 46,2 ppm von C_{13}. Die Lage von C_{13} wird durch Vergleich mit dem ^{13}C-NMR-Spektrum von p-H_5C_2-C_6H_4-CH_2-Cl ermittelt, da die Methinkohlenstoffe der Polyäthylenkette C_α und $C_{\alpha'}$, deren Multiplett durch n-Adenaufspaltung verursacht wird, im selben Bereich wie das Chlormethylkohlenstoffatom absorbieren. Das C_{13} Signal ist deshalb nur als Höcker auf dem Signal der C_α und $C_{\alpha'}$ Absorption zu erkennen. Das Chlormethylkohlenstoffsignal der oben erwähnten Vergleichsverbindung erscheint bei 46,1 ppm. Hinweise auf o-Substitution ergeben sich anhand dieser Spektren nicht.

1.1.2. Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphan und -phosphanoxid (diphenylphosphan- und diphenylphosphanoxidsubstituiertes Polystyrol, Polymer II und III, Abb. 1a) Herstellung, Charakterisierung und Vergleich mit niedermolekularen Verbindungen.

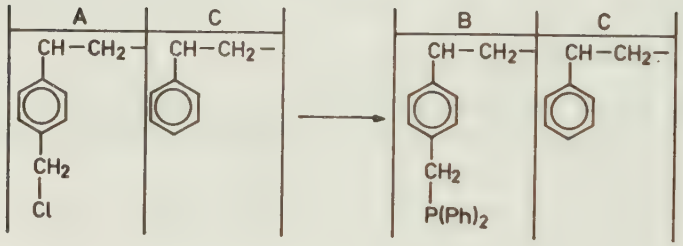
Gemäß Abb. 1a wird mittels $KP(Ph)_2$ die Phosphangruppe eingeführt. Diese Umsetzung ist an quervernetztem Polystyrol schon mit Erfolg praktiziert worden (10). Die Umsetzung an löslichen Polystyrolderivaten ist erstmals in der Patentliteratur (10) beschrieben und wurde von anderen Arbeitskreisen (3 - 6, 11, 12) übernommen. Eine Charakterisierung durch physikalisch chemische Methoden ist jedoch nicht veröffentlicht worden.

Wichtig bei dieser Synthese ist, daß alle Chlormethylgruppen umgesetzt werden, da durch Quaternisierung der Phosphangruppen Quervernetzung eintreten kann, wenn Chlormethyl- und Phosphangruppen verschiedener Polymerketten miteinander reagieren. Außerdem ist die gesamte Synthese von der Umsetzung bis zur Aufarbeitung und Reinigung des Polymers unter Schutzgas auszuführen, da schon durch den Luftsauerstoff eine Oxidation der Phosphangruppen zum Phosphan-

oxid erfolgt. Die Oxidation tritt besonders leicht in Lösungsmitteln auf, die mit Sauerstoff Peroxide bilden können. Sie wird aber auch im festen Zustand beobachtet.

Charakterisierung durch Elementaranalyse, ^{1}H-NMR, IR und ^{31}P-NMR

Abb. 8



I II

Für Polymer I und II gilt nach Gl. 1:

$$M_A = \frac{100}{\frac{100\ AG_{Cl}}{Y_{Cl}C} - \frac{A}{C} + 1} \qquad \text{I}$$

$$M_B = \frac{100}{\frac{100\ AG_P}{Y_P C} - \frac{B}{C} + 1} \qquad \text{II}$$

Unter der Voraussetzung, daß vollständiger Umsatz stattfindet, der aus den oben schon erwähnten Gründen immer erreicht werden sollte, erhält man:

$$M_A = M_B \qquad \text{(Gleichung I = Gleichung II)}$$

Daraus ergibt sich:

$$Y_P = \frac{1}{\frac{AG_{Cl}}{Y_{Cl} AG_P} + \frac{B - A}{100\ AG_P}}$$

AG_{Cl}: Atomgewicht von Cl

AG_P: Atomgewicht von P

A, B, C: Molekulargewichte der Grundbausteine A, B, C

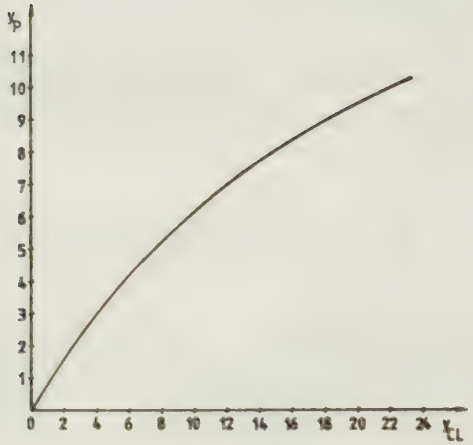
Y_{Cl}: Gew. % Cl vor der Umsetzung

Y_P: Gew. % P nach der Umsetzung

M_A, M_B: Mol % der Grundbausteine A und B

Abb. 9 gibt diesen Zusammenhang graphisch wieder.

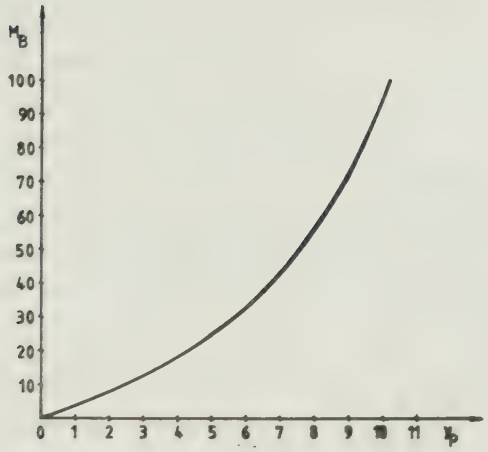
Abb. 9



Für jeden Cl-Gehalt vor der Umsetzung kann der erwartete P-Gehalt abgelesen werden. Bei 100%igem Umsatz sollte dieser Wert mit dem experimentellen übereinstimmen. Falls größere Abweichungen auftreten, obwohl nach der Umsetzung kein Halogen mehr gefunden wird und die P-Bestimmung korrekt ist, ist das darauf zurückzuführen, daß das chlormethylierte Polymer nicht vollständig von $SnCl_4$ gereinigt wurde. Für diesen Fall bestimmt man die Beladung nicht aus Gleichung I, sondern aus Gleichung II, da das $SnCl_4$ eine zu hohe Beladung vortäuscht.

Den graphischen Zusammenhang zwischen der Beladung M_B und dem Phosphorgehalt Y_P gibt die Abb. 10 wieder.

Abb. 10



Tab. 3 verdeutlicht die oben ausgeführten Zusammenhänge anhand einiger Beispiele.

Tab. 3

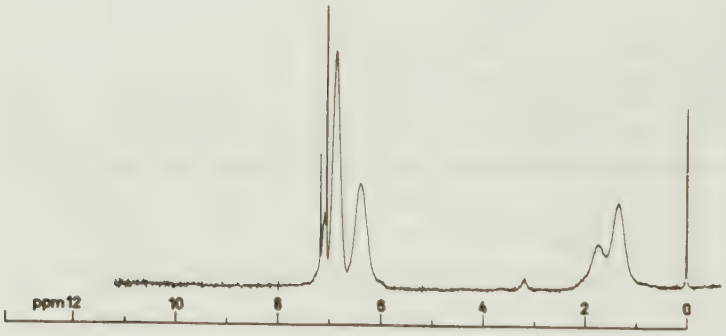
Polymer I (Abb. 8)		Polymer II (Abb. 8)		
Y_{Cl} (Gew. %)	M_A (Mol %)	Y_P (Gew. %)	M_B (Mol %)	P
0,8	2,4	0,49	1,7	324
1,5	4,5	1,2	4,4	1027
1,7	5,1	1,16	4,2	1027
3,1	9,5	2,35	9,3	1027
5,9	18,9	3,82	17,0	1027
9,1	30,5	5,31	27,0	1027

P: mittlerer Polymerisationsgrad

Bei allen phosphanbeladenen Polymeren ist praktisch kein Halogen mehr auffindbar, d. h. die Umsetzung ist vollständig abgelaufen. Trotzdem ist M_A generell größer als M_B. Die Abweichungen sind am größten bei den Polystyrolen, die nur dreimal umgefällt wurden. Bei den noch öfters gefällten und membranfiltrierten Typen liegen die Abweichungen schon im Rahmen der Analysengenauigkeit, da sich kleine Gew.%-Änderungen in Gleichung I und II recht stark auf M_A und M_B auswirken. Überschüssiges $SnCl_4$ stört jedoch die weitere Umsetzung nicht und ist im phosphansubstituierten Polymer nicht mehr nachweisbar.

Abb. 11 gibt das ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von Polymer II (Abb. 8, 1a) mit M_B = 4,4 Mol % wieder.

Abb. 11 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von Polymer II in $CDCl_3$, Standard TMS



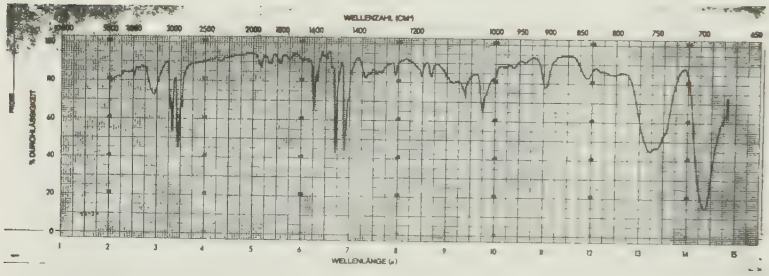
Tab. 4 Zuordnung der Protonensignale von Polymer II

ppm	Zuordnung
1,4	Methylenprotonen von PS
1,8	Methinprotonen von PS
3,3	Benzylprotonen
6,5	o-Protonen von PS
7,0	m-, p-Protonen von PS und Phenylprotonen von $-P(Ph)_2$
7,3	Phenylringprotonen von $-P(Ph)_2$

Aufgrund des Kernspins von Phosphor sollten die Benzylprotonen als Dublett erscheinen. Die Kopplung ist offensichtlich so klein, daß sie nicht wahrnehmbar ist. Dasselbe wird auch bei der Verbindung $Ph-CH_2-P(Ph)_2$ beobachtet (12), bei der die Benzylgruppe jedoch bei 3,4 ppm absorbiert. Man sieht, daß die Polyäthylenkette gegenüber der Vergleichsverbindung eine leichte Hochfeldverschiebung bewirkt.

Die Beladung kann auf dieselbe Weise wie beim chlormethylierten Polystyrol durch ^{1}H-NMR bestimmt werden. Auch hier gilt die Gl. 2. Durch Ausmessen der entsprechenden Flächen erhält man eine Beladung von M_B = 4,5 Mol %. Obwohl eine geringe Beladung des Polymers vorliegt, erhält man gute Übereinstimmung mit dem Wert, der sich aus der Phosphoranalyse berechnen läßt (M_B = 4,4 Mol %). Die Beladungsbestimmung durch ^{1}H-NMR kann also zur Kontrolle der Phosphoranalyse herangezogen werden. Ausreißer bei der Elementaranalyse sind damit leicht zu ermitteln. Beladungen unter 2 Mol % sind mittels NMR jedoch nur noch schwer zu bestimmen. Hier ist die Phosphoranalyse der NMR-Methode überlegen.

Abb. 12 IR-Spektrum von Polymer II (Abb. 8)
(4,4 Mol % Phosphangrundbaustein, P = 1027)



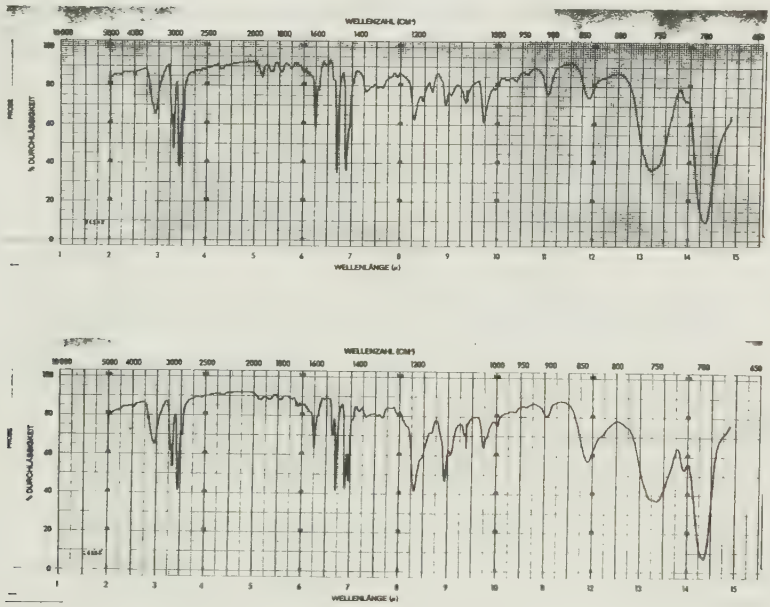
Das in Abb. 12 dargestellte IR-Spektrum von Polymer II mit M_B = 4,4 Mol % ist wenig charakteristisch. Die δ(CH o.o.p.) Bande bei 839 cm^{-1} weist auf p-Substitution hin. Die Banden bei 1179 und 1152 cm^{-1} werden nicht von der PO-Valenzschwingung verursacht, sondern dürften zu den (CH i.p.) Schwingungen zu zählen sein, da im ^{31}P-NMR-Spektrum kein Phosphanoxid nachweisbar ist. Dort erscheint nur ein Peak bei - 10,8 ppm relativ zur Phosphorsäure als Standard und in $CHCl_3$ gemessen. Mittels der ^{31}P-NMR-Spektroskopie den Oxydationsgrad von Phosphanen zu bestimmen, ist - wie später noch dargelegt wird - im Vergleich zur ^{1}H-NMR- und IR-Spektroskopie die beste Methode.

Oxydation von Polymer II zu Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphanoxid (Polymer III, Abb. 1a)

Polymer II kann leicht mit Luftsauerstoff oder H_2O_2 zum entsprechenden Phosphanoxid umgesetzt werden. Die Charakterisierung kann ebenfalls durch Elementaranalyse, ^{31}P-, ^{1}H-NMR und IR erfolgen. Es besteht derselbe Zusammenhang zwischen

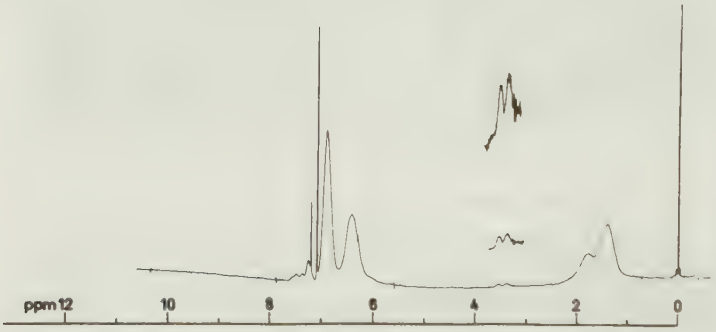
M_B und Y_P. Aufgrund des durch die Oxidation höheren Molekulargewichts des Grundbausteins B sollte man bei gleicher Beladung etwas weniger Phosphor finden. Dieser Effekt ist jedoch bei kleiner Beladung so gering, daß er im Bereich der Analysengenauigkeit der Phosphorbestimmung liegt. Deshalb ist ein Nachweis der Oxydation durch quantitative Phosphoranalyse nicht möglich.

Abb. 13a, b a) IR-Spektrum von Polymer III (Abb. 1a)
(4,4 Mol % Phosphanoxidgrundbaustein)
b) (17 Mol % Phosphanoxidgrundbaustein)



Die Abb. 13a und 13b zeigen die IR-Spektren von Polymer III mit verschiedener Phosphanoxidbeladung. Deutlich sieht man die Intensitätszunahme der PO-Valenzschwingung bei 1205 cm^{-1} mit steigender Beladung. Die Schulter in dieser Bande wird durch die schon bei der Besprechung von Polymer II erwähnten δ(CH i.p.)-Schwingung hervorgerufen.

Abb. 14 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von Polymer III in $CDCl_3$, (4,4 Mol % Phosphanoxidgrundbaustein, P = 1027), Standard TMS



Tab. 5 Zuordnung der Protonensignale von Polymer III (Abb. 1a)

ppm	Zuordnung
1,4	Methylenprotonen von PS
1,8	Methinprotonen von PS
3,5	Benzylprotonen (J_{P-H} = 14 Hz)
6,5	o-Protonen von PS
7,0	m-, p-Protonen von PS
7,4	Phenylringprotonen von $-P(O)(Ph)_2$

Im Gegensatz zum nicht oxydierten Polymer erscheinen die Benzylprotonen infolge der Kopplung mit dem Phosphor als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $J_{P-H} \approx 14$ Hz. Die Kopplungskonstante liegt im Bereich der in Tab. 6 aufgeführten Vergleichsverbindungen.

Tab. 6 Chemische Verschiebungen der Benzylprotonen einiger niedermolekularer Phosphanoxide

Verbindung	ppm[x)]	J_{P-H}
$Ph-CH_2-P(O)(Ph)_2$	3,65	13,50
$p-H_3C-C_6H_4-CH_2-P(O)(Ph)_2$	3,61	13,48
$p-H_5C_2-C_6H_4-CH_2-P(O)(Ph)_2$	3,55	13,48

x) ppm-Werte der Benzylprotonen in $CDCl_3$ gemessen

Gegenüber der Verbindung $Ph-CH_2-P(O)(Ph)_2$ tritt bei Polymer III eine leichte Hochfeldverschiebung auf, die auf dem +I-Effekt der Polyäthylenkette beruht. Verglichen mit Polymer II bewirkt die Oxydation eine Tieffeldverschiebung von 0,2 ppm. Ebenso wie bei Polymer II kann auch hier eine Beladungsbestimmung mittels ^1H-NMR durchgeführt werden. Infolge der Aufspaltung zu einem Dublett wird die Fläche jedes Signals halbiert, so daß kleine Beladungen noch schwerer als bei Polymer II zu bestimmen sind.

Wie schon erwähnt, kann eine Bestimmung des Oxydationsgrades am besten mit der ^{31}P-NMR-Spektroskopie vorgenommen werden.

Abb. 15 ^{31}P-FT-NMR-Spektrum des Copolymers aus Abb. 16 in $CHCl_3$

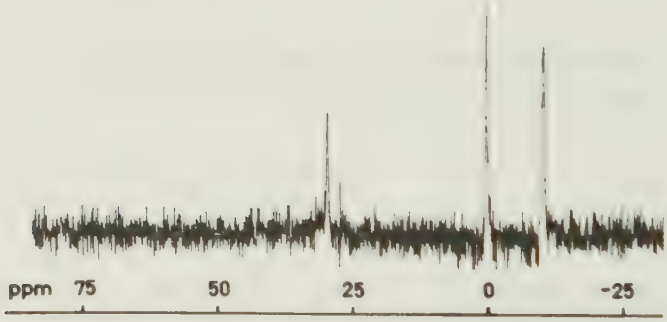


Abb. 16

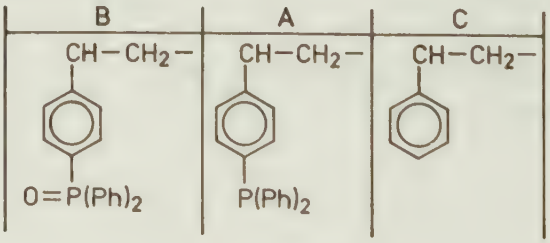


Abb. 15 zeigt ein ^{31}P-NMR-Spektrum von Polymer II, das einige Zeit mit Luft in Berührung gekommen ist, wobei das Copolymer der Abb. 16 entsteht. Die Signale des Phosphans und des Phosphanoxids sind ca. 40 ppm voneinander entfernt. Bezogen auf Phosphorsäure liegt das Signal des Phosphanoxids bei 29,7 ppm und das des Phosphans bei -10,8 ppm. Durch Ausmessen der Flächen der Signale kann der Oxydationsgrad $Ox = \frac{100\ F_B}{F_A + F_B}$ (F_A, F_B: Fläche der Signale, die von den P-Atomen der Grundbausteine A und B hervorgerufen werden) ermittelt werden. Das in Abb. 15 dargestellte Polymer hat einen Oxydationsgrad von ca.35 %.

Nicht oxydierte bzw. vollständig oxydierte Polymere zeigen außer dem Standardsignal nur noch einen Peak. Im Gegensatz zur IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopie können Oxydationen auch bei Polymeren mit sehr geringer Beladung durch ^{31}P-NMR nachgewiesen werden.

1.1.3. Poly-p-Jodstyrol (Polymer IV, Abb. 1b)

Zur Einführung des Jodatoms in p-Stellung wird ein erstmals von Braun (13) benutztes Verfahren verwendet, das es gestattet, selektiv nur die p-Stellung mit fast vollständiger Beladung zu substituieren. Eine Beladungsberechnung ist wieder unter Verwendung von Gl. 1 mit Hilfe quantitativer Jodanalyse möglich.

1.1.4. Poly-p-vinyltriphenylphosphan (Polymer V, Abb. 1b)

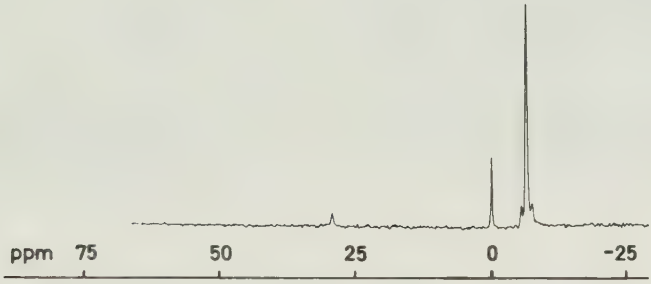
Die weitere Umsetzung zum Poly-p-vinyltriphenylphosphan geschieht nach einer Vorschrift von Braun (14), in der nach Abb. 1b dargestellten Weise. Die Nachteile dieser Umsetzung bestehen vor allem darin, daß größere Ansätze (<5 g Polymer) mit hoher Jodbeladung im Labormaßstab aufgrund ungenügender Durchmischung schlecht zu beherrschen sind, da eine zu kleine Rührgeschwindigkeit der im Labor üblichen Rührer die zur

n-Butyllithiumlösung zugetropfte Polymerlösung nicht schnell genug verdünnt, so daß eine Quervernetzung des Polymers aufgrund der dann einsetzenden Wurtzreaktion resultiert. Außerdem ist in bezug auf den Jodstyrolbaustein ein 25facher Überschuß des nicht gerade billigen Chlordiphenylphosphans erforderlich. Die Vorteile bestehen darin, daß keine Jodstyrolbausteine unumgesetzt bleiben, da infolge der 100%igen Metallierung aller jodierten Gruppen selbst bei nicht vollständiger Reaktion mit dem Chlordiphenylphosphan bei der anschließenden Fällung in Methanol anstelle des Li-Atoms ein Wasserstoffatom eingebaut wird, also ein Styrolgrundbaustein entsteht, so daß das gebildete Copolymer recht übersichtlich aus nur zwei verschiedenen Grundbausteinen aufgebaut ist. Dies wird bei einer anderen in der Literatur beschriebenen Variante (5), bei der das Polymer IV mit $KP(Ph)_2$ umgesetzt wird, nicht erreicht, so daß das gebildete Copolymer aus drei Grundbausteinen besteht. Die Bestimmung des Komplexierungsgrades der damit hergestellten polymeren Komplexe wird dadurch erheblich erschwert.

Ein besonderer Vorteil des Polymers V ist seine relativ gute Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff. Das Polymer kann deshalb selbst in Lösung an der Luft gehandhabt werden, wenn Lösungsmittel verwendet werden, die mit Sauerstoff keine Peroxide bilden.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum (Abb. 17) von Polymer V, das an der Luft aufgearbeitet wurde, zeigt ein größeres Signal bei - 6,4 ppm, das dem Phosphangrundbaustein zuzuordnen ist. Der Peak bei 29,1 ppm stammt von dem Phosphanoxidgrundbaustein. Der Oxydationsgrad ist relativ gering.

Abb. 17 ^{31}P-FT-NMR-Spektrum von Polymer V (Abb. 1b) in $CHCl_3$, Standard H_3PO_4



Leichter erfolgt die vollständige Oxydation zum Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid mittels H_2O_2 (Polymer VI, Abb. 1b). Die Abb. 18a, b verdeutlicht den Unterschied vor und nach dieser Umsetzung.

Abb. 18 a IR-Spektrum von Polymer V (Abb. 1b)

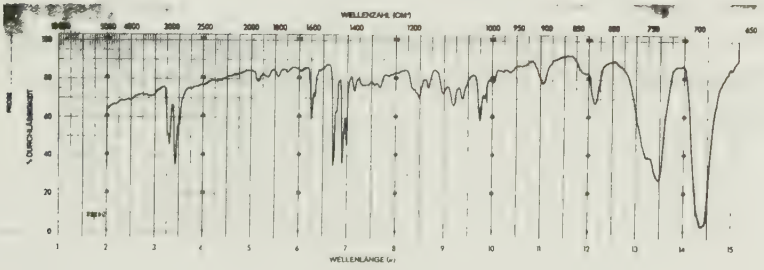


Abb. 18b IR-Spektrum von Polymer VI (Abb. 1b)

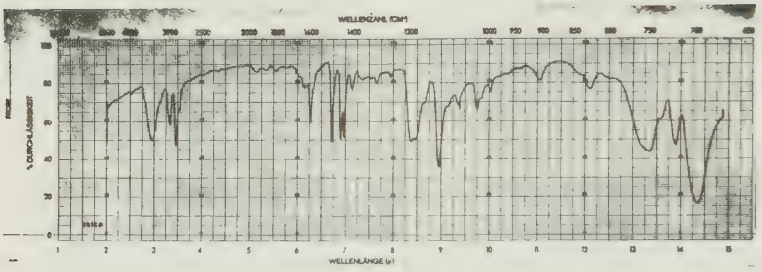


Abb. 18a zeigt das IR-Spektrum der Verbindung, deren ^{31}P-NMR-Spektrum in Abb. 17 dargestellt ist. Der geringe Oxydationsgrad deutet sich im IR nur schwach in einer Schulter (1193 cm^{-1}) der δ (CH i.p.)-Schwingung (1179 cm^{-1}) an. Bei vollständiger Oxydation (Abb. 18b) dominiert die PO-Valenzschwingung bei 1193 cm^{-1} gegenüber der δ(CH i.p.)-Schwingung, die sich nur noch als Schulter bei 1179 cm^{-1} zu erkennen gibt. Der Vergleich des IR- mit dem ^{31}P-NMR-Spektrum macht deutlich, daß kleine Oxydationsgrade mit IR aufgrund der Überlagerung mit der δ(CH i.p.)-Schwingung schwerer als mit ^{31}P-NMR zu erkennen sind.

Tab. 7 faßt die PO-Valenzschwingungen und die ^{31}P-Resonanzen der Phosphanoxidpolymere und einiger niedermolekularer Verbindungen zusammen.

Tab. 7 PO-Valenzschwingungen und ^{31}P-Resonanzen von Phosphanoxidpolymeren und niedermolekularen Vergleichsverbindungen

	Verbindung	$\nu_{P=O}$ (cm^{-1}) x)	ppm xx)
1)	PS-CH_2-P(O)$(Ph)_2$	1205	29,7
2)	PS-P(O)$(Ph)_2$	1193	29,1
	Ph-CH_2-P(O)$(Ph)_2$	1182	28,9
	H_3C- -CH_2-P(O)$(Ph)_2$	1181	29,5
	H_5C_2- -CH_2-P(O)Ph$)_2$	1182	30,8
	H_5C_2-P(O)Ph$)_2$	1179	34,1
	$(Ph)_3PO$	1188	28,8
	$(Ph\text{-}CH_2)_3PO$	1188	41,1
	$(H_3C$- -$CH_2)_3PO$	1177	41,7

x) in KBr

xx) ^{31}P-Resonanz in $CHCl_3$ gegen H_3PO_4 als Standard

1) Polymer III (Abb. 1a)

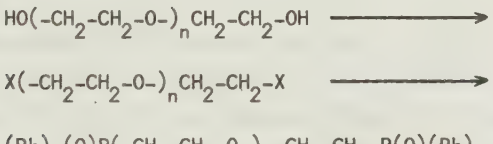
2) Polymer VI (Abb. 1b)

In der Reihe $(p\text{-}R\text{-}C_6H_4\text{-})_3PO$ beobachten Casper und Remsen (16), daß Gruppen (R) mit +I-Effekt die PO-Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen verschieben, -I-Gruppen dagegen nach größeren.

Dieser Gang läßt sich auch bei $(Ph\text{-}CH_2\text{-})_3PO$ und $(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-})_3PO$ feststellen, während dagegen in der Reihe $p\text{-}R\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$ mit R = H, CH_3, H_5C_2 die PO-Valenzschwingung praktisch unverändert bleibt. Durch den Polyäthylenrest von Polymer III tritt jedoch unerwarteterweise eine Verschiebung nach größeren Wellenzahlen auf. Der polymere Rest verhält sich so, als ob er einen -I-Effekt ausüben würde. Vergleicht man $(Ph)_3PO$ mit Polymer VI, so erkennt man denselben Gang, jedoch weniger stark ausgeprägt. Die ^{31}P-Resonanzen zeigen in der Reihe $p\text{-}R\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$ deutlich zunehmende Tieffeldverschiebungen von R = H zu C_2H_5. Polymer III sollte danach jenseits von 30,8 ppm absorbieren, da der Polyäthylenrest einen größeren +I-Effekt ausüben sollte als eine Äthylgruppe. Die im Vergleich zum Erwartungswert kleinere chemische Verschiebung weist auf eine dem +I-Effekt entgegenwirkende Ursache hin. Auf die Protonenresonanz der Benzylprotonen wirken sich die in p-Stellung sitzenden Alkylgruppen jedoch in der erwarteten Weise aus (Tab. 6). Steigender +I-Effekt verursacht zunehmende Hochfeldverschiebungen.

1.2 PEO-Derivate

Das Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid kann nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



Die Dichlorverbindung des PEO wurde von Galin (17) mit 100%iger Beladung mittels Thionylchlorid/Pyridin hergestellt. Daraus synthetisierte B. Koppenhöfer (18) das Bis(diphenylphosphan)polyäthylenoxid durch Umsetzung mit $KP(Ph)_2$ mit einer Beladung von 80 - 90 %.

Die Dibromverbindung stellte F. Brandstetter (19) aus dem Chlorsulfonsäureester mit 20%iger Beladung und aus dem Tosylat mit 40 - 60%iger Beladung her. Das Tosylat war zwar von Köster (21) schon beschrieben, konnte aber von F. Brandstetter nur mit 40 - 70%iger Beladung nachgearbeitet werden.

Die Dijodverbindung synthetisierte Köster (21) angeblich aus dem Tosylat durch eine Austauschreaktion mit KJ mit 100%igem Umsatz. Aufgrund der Erfahrungen von Brandstetter und der Absicht, das Phosphanoxidpolymer als Liganden für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen zu verwenden, bei denen schwefelhaltige Rückstände eventuell Störungen verursachen könnten, kam diese Synthese nicht in Frage. Ebenso nicht verwendbar war die Umsetzung mit Jodwasserstoff, der einen Abbau des PEO verursacht. Deshalb mußte auf

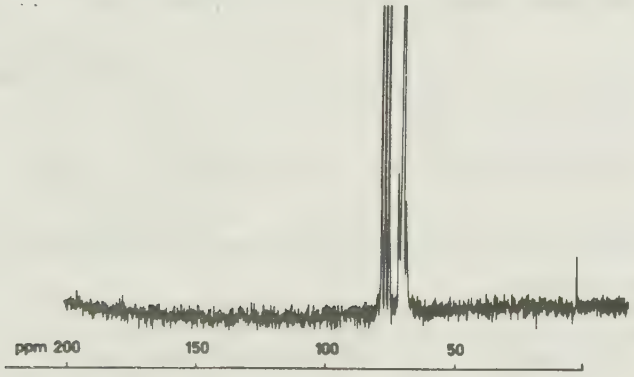
schonendere Jodierungsmittel zurückgegriffen werden. Dafür bot sich ein Gemisch aus $P(Ph)_3$ und J_2 oder das sich daraus bildende $(Ph)_3PJ_2$ an (22). In der Tat läßt sich damit auch eine Umsetzung erzielen. Jedoch liegt die Beladung infolge auftretender Ätherspaltung um ca. 20 - 30 % zu hoch. Das ist auch nicht weiter verwunderlich, da $(Ph)_3PBr_2$ schon zu Ätherspaltungen verwendet worden ist (23) und $(Ph)_3PJ_2$ keine Ausnahme bilden sollte.
Eine Bromierung des PEO schien deshalb leichter durchführbar zu sein, zumal das Gemisch aus BrCN und $P(Ph)_3$ als besonders mildes Bromierungsmittel bekannt ist (24). Wegen der extremen Giftigkeit des Bromcyans wurde jedoch versucht, analog dazu eine Jodierung mit JCN/$P(Ph)_3$ zu erreichen. Die folgende Umsetzung gelingt damit auf Anhieb:

$$HO(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{JCN/P(Ph)_3}$$

$$J(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-J + (Ph)_3PO + HCN$$

Die entstehende Blausäure ist nicht zu Ätherspaltungen fähig, da keine über 100 % ansteigende Beladung zu beobachten ist. Ob sich mit Hilfe dieser Reaktion wie mit dem BrCN/$P(Ph)_3$-System empfindliche Naturstoffe schonend umsetzen lassen, läßt sich ohne experimentelle Nachprüfung von vornherein nicht behaupten. Jedenfalls kann man damit das relativ empfindliche PEO quantitativ umsetzen.
Mit dem PEO-Dijodid steht ein PEO-Derivat mit guter Abgangsgruppe zur Verfügung. Während das Chlorid im PEO-Dichlorid erst beim Kochen mit einer Silbernitratlösung reagiert, fällt beim PEO-Dijodid Silberjodid schon beim Erwärmen auf 40 - 50 ^{o} C aus. Ebenso leicht läßt sich ein 100%iger Umsatz mit Phthalimidkalium erzielen.

Abb. 19 ^{13}C-FT-NMR-Sprektrum von PEO-Dijodid in $CDCl_3$



Das α-C-Atom erfährt im ^{13}C-Spektrum eine aufgrund des Schweratomeffekts relativ große Hochfeldverschiebung und absorbiert bei 2,9 ppm.

Die weitere Umsetzung zum Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid kann auf zwei Arten erfolgen:

1. $J(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-J \xrightarrow{KP(Ph)_2}$

$(Ph)_2P(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-P(Ph)_2 \xrightarrow{O_2}$

$(Ph)_2(O)P(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-P(O)(Ph)_2$

Die Oxydation zum Phosphanoxid findet schon statt, wenn die Reinigung durch mehrfaches Umfällen an der Luft vorgenommen wird. Eine Umsetzung mit H_2O_2 sollte vermieden werden, da das PEO als Äther leicht Peroxide bildet, wodurch eine Spaltung des Polymers eintreten kann. Die Entstehung von Peroxogruppen ist auch schon beobachtet worden, wenn PEO nur mit Luft in Berührung kommt (25).

Zur Umgehung des Oxidationschrittes kann deshalb die zweite Umsetzung angewandt werden:

2. $J(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-J \xrightarrow{H_3C-O-P(Ph)_2}$

$$(Ph)_2(O)P(-CH_2-CH_2-O-)_n\ CH_2-CH_2-P(O)(Ph)_2 + CH_3J$$

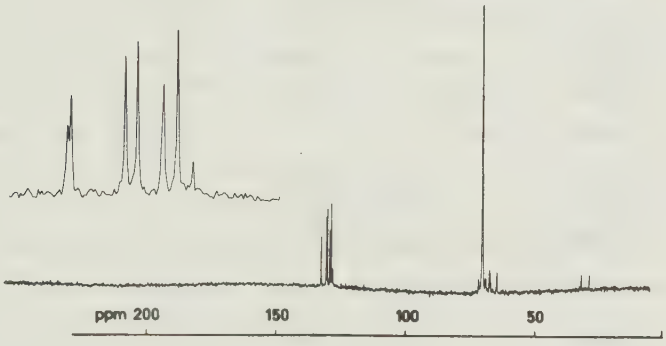
Diese Reaktion hat jedoch den Nachteil, daß infolge folgender Konkurrenzreaktion,

$$(Ph)_2P-OCH_3 \xrightarrow{CH_3J} (Ph)_2P(O)CH_3$$

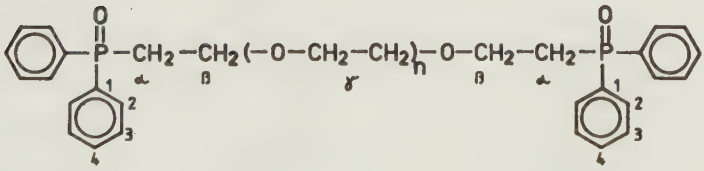
das $(Ph)_2P-OCH_3$ durch katalytische Mengen Methyljodid zum Phosphanoxid isomerisiert wird. Deshalb ist die Umsetzung so zu gestalten, daß nach jeder Zugabephase von $(Ph)_2P-OCH_3$ das gebildete CH_3J herausdestilliert wird. Die Menge der für einen 100%igen Umsatz nötigen Phosphorverbindung und die Reaktionszeit hängen deshalb stark von der Zutropf- und Destillationsgeschwindigkeit ab.

Nach beiden Methoden läßt sich das Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid mit 100%iger Beladung herstellen.

Abb. 20 ^{1}H-entkoppeltes ^{13}C-FT-NMR-Spektrum von Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid in D_2O, Standard Dioxan



Tab. 8 Zuordnung des ^{13}C-FT-Spektrums von Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid



ppm	Kopplung (Hz)	Zuordnung
29,72	$^{\alpha}J_{PC}$ = 71,78	C_{α}
64,84		C_{β}
67,49		Dioxan
70,54		C_{γ}
131,52	$^{1}J_{PC}$ = 102,54	C_1
131,55	$^{2}J_{PC}$ = 10,25	C_2
130,09	$^{3}J_{PC}$ = 11,72	C_3
133,85	$^{4}J_{PC}$ = 2,93	C_4

Die $^{\alpha}J_{PC}$-Kopplung liegt in derselben Größenordnung wie die der Vergleichsverbindung C_2H_5-P(O)(Ph)$_2$ ($^{\alpha}J_{PC}$ = 73,24). Die Zuordnung der Aromatenkohlenstoffatome erfolgte analog zu $(Ph)_3PO$ (26).

1.3. Statistische Verteilung substituierter Gruppen bei polymeranalogen Umsetzungen

Es stellt sich nun die Frage, ob bei polymeranalogen Reaktionen die Abstände zwischen den umgesetzten Gruppen alle mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten (Gleichverteilung). Zur Beantwortung dieser Frage kann man sich eine Hilfsverbindung vorstellen, die aus 10 Monomerbausteinen C bestehen soll. Durch eine Reaktion sollen zwei dieser Bausteine umgesetzt werden, wobei die Derivatisierung der Bausteine mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen soll (Laplace-Experiment). Es entstehen also Moleküle folgender Art mit dem Abstand k, der von 1 bis 9 reicht:

Beispiel C-C-A-C-C-A-C-C-C-C

k = 3

Tab. 9 gibt die für die einzelnen k-Werte günstigen Fälle und die Zahl der insgesamt möglichen Fälle wieder.

Tab. 9

k	Anzahl der günstigen Fälle	P_k
1	9	9/45
2	8	8/45
3	7	7/45
4	6	6/45
5	5	5/45
6	4	4/45
7	3	3/45
8	2	2/45
9	1	1/45
	Summe: 45	

k = 1, 2 9

Unter Benutzung der von Laplace aufgestellten Formel

$$P_k = \frac{\text{Anzahl der günstigen Fälle}}{\text{Anzahl der insgesamt möglichen Fälle}}$$

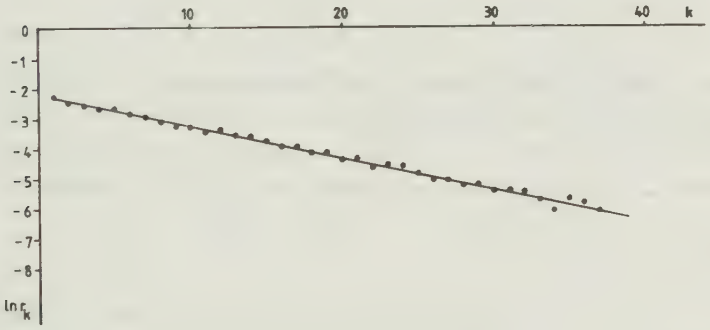
kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Abstände k berechnet werden. Anhand der Tab. 9 kann man erkennen, daß ein linearer Zusammenhang zwischen P_k und k besteht, wobei die Wahrscheinlichkeit, größere Abstände anzutreffen, geradlinig abnimmt. Die Abstände zwischen den umgesetzten Gruppen treten also nicht mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf.

Überträgt man dieses Modell auf ein Polymer mit höherer Anzahl der C-und A-Bausteine, ist ein einfaches Auszählen der günstigen und der insgesamt möglichen Fälle nicht mehr so einfach. In solchen Fällen bedient man sich deshalb der Monte-Carlo-Methode. Um dieses Modell mittels eines Rechners zu realisieren, benötigte man sehr viel Speicherraum und sehr lange Rechenzeiten. Aus diesem Grunde ist es besser, ein computergerechteres Modell aufzustellen.

Dazu werden mit einem Rechner mittels der gemischten Kongruenzmethode (27) im Bereich $\{0, 1\}$ uniform verteilte Pseudo-Zufallszahlen erzeugt, die, um falsche Ergebnisse zu vermeiden, vor der Verwendung zur Reaktionssimulation mit der von Schmitz und Lehmann (28) publizierten Methoden auf Zufälligkeit getestet wurden. Mehrstellige, uniform verteilte Pseudo-Zufalls-Zahlen werden also hintereinander mit dem Rechner erzeugt. Jede Zufallszahl symbolisiert einen Grundbaustein, wobei das Ereignis, die Substitution tritt ein, durch die Intervall-Test-Methode (29) entschieden wird. Damit ist es möglich, die Substitution mit jeder gewünschten Wahrscheinlichkeit zu simulieren. Der Rechner ermittelt dann die Häufigkeit der einzelnen Abstände der substituierten Gruppen.

In Abb. 21 sind die auf diese Weise ermittelten natürlichen Logarithmen der relativen Häufigkeiten (r_k) der einzelnen Abstände gegen k aufgetragen, wobei die Derivatisierung jedes Bausteins mit der Wahrscheinlichkeit p = 0,1 simuliert wurde. Die Ausgleichsgerade wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

Abb. 21



k = 1 bedeutet, daß zwischen den umgesetzten Bausteinen A kein Baustein C, k = 2 ein Baustein und k = i i - 1 C-Bausteine liegen. r_k ist die relative Häufigkeit, mit der die Abstände k auftreten. Durch Approximation kann man folgende Gleichung ermitteln:

$$r_k = p(1 - p)^{k - 1}$$

Zur Gewinnung des Näherungswertes für die unbekannte Wahrscheinlichkeit P_k wurde das dazugehörige Zufallsexperiment n-mal unter denselben Bedingungen nacheinander durchgeführt und danach die relative Häufigkeit r_k berechnet. Der so erhaltene Schätzwert r_k wird im allgemeinen von der Wahrscheinlichkeit P_k verschieden sein.

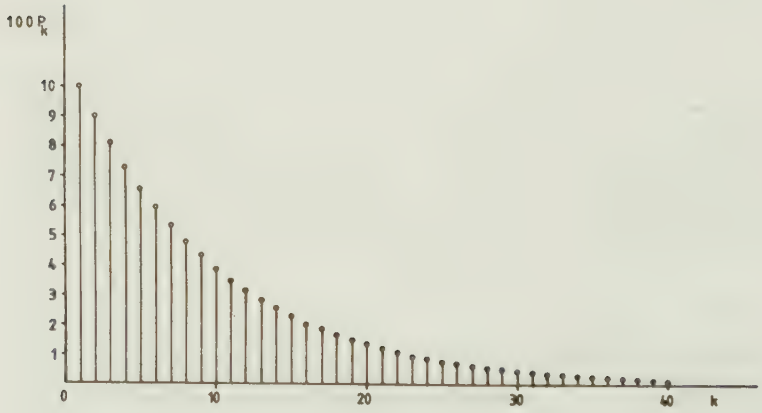
Aufgrund des Bernoullischen Gesetzes der großen Zahlen wird diese Abweichung jedoch um so kleiner ausfallen, je öfter das Zufallsexperiment durchgeführt wird. Es kann also als praktisch sicher angesehen werden, daß die relative Häufigkeit r_k von einer festen Zahl, der Wahrscheinlichkeit P_k, bei großer Versuchsanzahl nur wenig abweicht. Man kann also P_k durch r_k approximieren:

$$P_k \approx r_k = p(1-p)^{k-1} \qquad k = 1, 2 \ldots\ldots$$

Diese Formel ist aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung als "geometrische Verteilung" bekannt (30).

In Abb. 22 ist diese diskrete Funktion für p = 0,1 dargestellt.

Abb. 22



Der Mittelwert ergibt sich zu

$$\mu = \frac{1}{p}$$

Daraus erhält man den Gehalt des Bausteins A in Mol %

$$M_A = \frac{100}{\mu} = 100\ p$$

μ bedeutet, daß im Mittel jeder μ-te Baustein polymeranalog umgesetzt wird. Da jedoch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Abstände k geometrisch verteilt ist, bedeutet das, daß kleinere Abstände häufiger auftreten sollten als große. Die Wahrscheinlichkeit, mindestens die Abstände k = 1 bis k = n anzutreffen, ist:

$$P_n = \sum_{k=1}^{n} P_k = \sum_{k=1}^{n} p(1-p)^{k-1} = 1 - (1-p)^n$$

Größere Umsätze bei polymeranalogen Reaktionen lassen sich durch höhere Konzentration der niedermolekularen Komponente und höhere Temperatur erzielen. Eine Berechnung der Verteilung für diese Fälle ist durch Wahl eines größeren p möglich.

Bei den durch polymeranaloge Umsetzungen derivatisierten Polystyrole ist also zu erwarten, daß gemäß der"geometrischen Verteilung" relativ viele substituierte Phenylringe kleine Abstände zueinander einnehmen. Spielt bei weiteren chemischen Reaktionen ein sterischer Faktor eine Rolle, so sollten die einzelnen Gruppen nicht mehr gleich gut reagieren, d. h. es sollte kinetische Nichtäquivalenz zu beobachten sein. Dieser Effekt ist auch in der Tat von Andreatta und Rink (31) an löslichen derivatisierten Polystyrolen beobachtet worden.

Das Modell berücksichtigt keine sterische Hinderung bei der polymeranalogen Umsetzung. Sie ist auch bei der Chlormethylierung von Polystyrol relativ unwahrscheinlich, da sich das p-Chlormethylstyrol relativ leicht polymerisieren läßt. Sterische Behinderung der Umsetzung infolge der polymeren Eigenschaften wie Knäuelkontraktion oder Verfilzung der Knäuel können durch Arbeiten mit geringer Polymerkonzentration zurückgedrängt werden.

Die Derivatisierung des Poly-p-chlormethylstyrols zum phosphanmodifizierten Polymer mit 100%igem Umsatz zeigt, daß selbst voluminösere Gruppen nebeneinander Platz haben. In der Tat läßt sich sogar p-Diphenylphosphanstyrol ohne große Probleme polymerisieren. Die sterische Hinderung dürfte aus diesen Gründen also relativ gering sein, so daß das Modell nicht durch Einführung eines sterischen Faktors modifiziert zu werden braucht.

Die geometrische Verteilung der Abstände sollte auch Auswirkungen auf polymere Reagentien haben, die für Zyclisierungsreaktionen verwendet werden (32). Hierbei werden angeblich Gruppen mit ganz bestimmten Abständen durch polymeranaloge Reaktion nach Maß eingeführt. Die Ergebnisse, die auf den Eigenschaften dieser Abstände beruhen, sollten deshalb kritisch betrachtet werden.

2. Polymer-Übergangsmetallkomplexe

Zahlreiche unlösliche polymere Übergangsmetallkomplexe, die an Harze mit Komplexliganden geknüpft sind und zu katalytischen Reaktionen benützt werden, sind in der Literatur beschrieben. Als Liganden fungierten bisher vorwiegend Phosphangruppen, die in Polystyrol, Polyvinylalkohol oder Polyvinylchlorid (10, 33) eingebaut wurden, seltener Amino- oder Nitrilgruppen (34). Eine Literaturübersicht darüber haben J. Meyer-Tischler (2) und Grubbs (1) zusammengestellt. Durch die Heterogenisierung bekannter homogener Katalysatoren verzichtet man jedoch auf die Vorteile homogener Reaktionsführung. Daher wurden von der "British Petroleum Company Limited" (10), E. Bayer (3 - 6) und Pittman (11) lösliche polymere Träger mit Phosphanliganden in die homogene Katalyse eingeführt. Lösliche polymere Komplexe mit nicht phosphanhaltigen polymeren Liganden waren schon früher für Metallanreicherungen (35 - 37) benutzt worden.

2.1. Kobalt- und Nickel-Komplexe

$$MeX_2(PS - Y)_2$$

X: Halogen, Me: Co, Ni

Y: $-P(Ph)_2$, $-CH_2-P(Ph)_2$, $-P(O)(Ph)_2$, $-CH_2-P(O)(Ph)_2$

Zur Herstellung dieser Komplexe können zwei Wege beschritten werden.

1. Komplexbildung unter Addition von Metallsalzen:

$$MeX_2 + 2\ PS\text{-}Y \longrightarrow MeX_2(PS\text{-}Y)_2$$

Die Umsetzung wird in einem Lösungsmittel ausgeführt, in dem sich das Metallsalz nur in Spuren löst. Der polymere Ligand reagiert mit diesen geringen Mengen unter Komplexbildung. Der Nachschub von neuen gelösten Metallsalzmolekülen erfolgt zwangsläufig durch das Lösungsgleichgewicht. Diese Reaktion kann jedoch auch in homogener Phase in einem Lösungsmittel durchgeführt werden, in dem sich das Metallsalz löst. Dies muß jedoch durch eine aufwendigere Trennung des polymeren Komplexes vom gelösten Metallsalz durch Ultrafiltration erkauft werden, während dagegen bei heterogener Reaktionsführung eine einfach durchzuführende Filtration genügt.

2. Komplexbildung durch Substitution (Ligandenaustausch)

$$MeX_2(PR_3)_2 + PS\text{-}Y \xrightarrow[-\,PR_3]{} MeX_2PR_3(PS\text{-}Y)$$

$$\xrightarrow[-\,PR_3]{} MeX_2(PS\text{-}Y)_2$$

Aufgrund der wesentlich besseren Löslichkeit des niedermolekularen Komplexes in organischen Lösungsmitteln, ist eine heterogene Reaktionsführung nicht möglich. Deshalb kann auf eine Reinigung durch Ultrafiltration nicht verzichtet werden. Dieser haften jedoch einige prinzipielle Mängel an. So werden für die Reinigung relativ große Lösungsmittelmengen benötigt. Aufgrund der kleinen Durchflußrate dauert die Reinigung relativ lang. Anaerobes Arbeiten ist wesentlich schwerer zu verwirklichen als bei der Filtration. Obwohl niedermolekulare Substanzen sehr gut abgetrennt werden können, können hochmolekulare Verbindungen, wie z. B. Schliffette, auf die man bei anaerober Arbeitsweise angewiesen ist und die sich in den verwendeten Lösungsmitteln in beträchtlichem Ausmaße lösen können, stark angereichert werden. Experimentiert man z. B. in benzolischer Lösung

unter Verwendung von Siliconfetten, so erhält man ein Gemisch von zwei verschiedenen polymeren Substanzen, die sehr schwer voneinander zu trennen sind. So kann das Siliconfett erst durch mehrmaliges Fällen des Polystyrolderivats mittels Petroläther entfernt werden. Das Siliconfett stört auch die Analytik mittels IR-Spektroskopie erheblich, da aufgrund der sehr hohen Extinktionskoeffizienten seiner Banden die charakteristischen Schwingungen des zu untersuchenden Polymers völlig verdeckt werden können. Die Verwendung anderer Schliffette beseitigt jedoch dieses Problem prinzipiell nicht, da sie gegenüber Benzol ebenfalls nicht resistent sind. Teflonhülsen anstelle von Schliffetten bei anärober Arbeitsweise können jedoch wegen ihrer großen Sauerstoffdurchlässigkeit (38) nicht verwendet werden. Die Benutzung anderer Lösungsmittel, in denen sich Schliffette nicht lösen, ist jedoch stark eingeschränkt, da das Polystyrol nur in Lösungsmitteln wie z. B. Toluol, Dioxan und THF löslich ist, für die unlösliche Schliffette ebenfalls nicht zu existieren scheinen.
Außerdem sind Komplexe möglich, bei denen nicht alle niedermolekularen Phosphanliganden ersetzt sind, so daß man ein Gemisch von Komplexeinheiten mit verschiedenen Liganden trotz gleicher Komplexbauart erhält.
Das zweite Herstellungsverfahren ist also mit sehr großem Aufwand verbunden, wenn reine Verbindungen synthetisiert werden sollen.

Das erste Herstellungsverfahren scheint also leistungsfähiger zu sein. Dabei ist aber zu bedenken, daß zwei polymere Phosphangruppen zur Komplexbildung herangezogen werden. Falls diese von derselben Polymerkette stammen, also eine Chelatbildung (intracyclisierende Reaktion) erfolgt, bleibt der polymere Komplex gelöst. Sobald jedoch Phosphangruppen verschiedener Polymerstränge komplexieren, tritt Quervernetzung über das Metall ein.

Tatsächlich erhält man bei der Herstellung dieser Komplexe immer Verluste durch Quervernetzung, die um so höher ausfallen, je höher das Polystyrol mit Phosphangruppen beladen wird und je höher die Konzentration des Polymers bei der Komplexbildung ist. Bei Zimmertemperatur bereits lösliche polymere Komplexe vernetzen ebenfalls über das Metall, wenn die Temperatur der Lösung erhöht wird. Diese Erscheinung tritt in um so größerem Ausmaß ein, je konzentrierter die Lösung und je höher die Beladung des Polymers mit Liganden ist. Der Existenzbereich der löslichen polymeren Komplexe ist also ziemlich eingeschränkt.

Zur Erklärung dieses Sachverhalts kann man sich folgender Vorstellung bedienen. Die Konformation der Makromoleküle läßt sich durch das Modell des idealen, statistischen Knäuels beschreiben, sofern nicht Wechselwirkungskräfte zwischen den Grundbausteinen der Polymerketten zu einer höheren Ordnung führen.
In hochverdünnten Lösungen liegen nach Schurz (39) isolierte Knäuel vor. Ob mit steigender Konzentration eine gegenseitige Durchdringung verschiedener Knäuel möglich ist oder ob die einzelnen Makromoleküle als teilweise oder vollständig isolierte Einheiten (40) nebeneinander vorliegen, ist beim derzeitigen Erkenntnisstand nicht generell zu beantworten (41).
Bei intermolekularen Vernetzungsreaktionen zwischen chemisch verschiedenen Makromolekülen in Lösung ist die Durchdringung der Knäuel stark behindert und deshalb nur gering. Hier gibt das Zellenmodell von Vollmert (40) den experimentellen Befund recht gut wieder. Dagegen ergeben sich aus Versuchen an Umsetzungen zwischen chemisch einheitlichen Makromolekülen in guten Lösungsmitteln deutliche Hinweise für eine weitgehende Knäueldurchdringung (42).

Dasselbe ist der Fall bei intracyclisierenden Reaktionen von gelösten Makromolekülen mit niedermolekularen Partnern (43, 44). Beispiele solcher Reaktionen sind der Chlorentzug aus Polyvinylchlorid mit Zink (45) oder die Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Aldehyden unter Acetalbildung (42).

Die oben erörterte Komplexbildung gehört danach ebenfalls zum Typ der intracyclisierenden Reaktion, bei der intermolekulare Vernetzung auftreten kann. Das Verhalten bei und nach der Komplexbildung läßt sich nun einfach deuten. Bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen sind die Knäuel so weit voneinander entfernt, daß eine Berührung oder Durchdringung wenig wahrscheinlich ist. Niedermolekulare Salze können ungehindert in diese isolierten Knäuel eindringen und die intracyclisierende Komplexbildung (Chelatkomplexbildung) vollziehen. Dieses Verhalten muß also nicht unbedingt nur auf einen Chelateffekt zurückgeführt werden, der sich wahrscheinlich ebenfalls zu einem gewissen Anteil auswirkt.

Da die Knäuel nicht bewegungslos in Lösung vorliegen, kommt es zu Annäherungen oder Zusammenstößen, bei denen zwei Phosphangruppen verschiedener Knäuel so günstige Lagebeziehungen zueinander einnehmen können, daß eine intermolekulare Komplexbildung stattfinden kann. Da die Wahrscheinlichkeit für die Einnahme dieser Lagebeziehung mit steigender Beladung des Polymers mit Liganden oder durch Erhöhen der Polymerkonzentration größer wird, wird verständlich, warum der quervernetzte Anteil dabei zunimmt.

Wieso nach der Abtrennung unlöslicher Anteile durch Temperaturerhöhung Quervernetzung eintritt, läßt sich damit erklären, daß sich die Knäuel mit steigender Temperatur ausdehnen, d. h. eine Durchdringung der Knäuel wahrscheinlicher wird. Außerdem wird die Stoßzahl der Knäuel erhöht. Aufgrund von Ligandenaustauschreaktionen können Liganden verschiedener Polymerstränge zur Komplexierung herangezogen werden, wodurch Vernetzung hervorgerufen wird.

Aus dem bisher Gesagten sollte man annehmen, daß lösliche polymere Komplexe dieser Bauart nur in verdünnter Lösung existieren können. Durch die Isolierung als Festkörper durch Fällung oder Abziehen des Lösungsmittels sollte der in Lösung homogene Komplex nach diesen Operationen nicht mehr vollständig löslich sein. Dieses Verhalten ist auch tatsächlich zu beobachten. Das kann aber durch spezielle Aufarbeitung vermieden werden. Um die Kontraktion der Knäuel und ihre gegenseitige Durchdringung bei der Isolierung als Festkörper zu vermeiden, braucht man nur die Polymerlösung einzufrieren und das Lösungsmittel unter Aufrechterhaltung dieses Aggregatzustandes im Vakuum abzuziehen (Gefriertrocknung). Die so hergestellten polymeren Komplexe fallen pulverförmig und mit großer Oberfläche an. Sie lösen sich ohne Rückstand leicht wieder auf.

Man sollte nun meinen, daß es besser wäre, einen Komplex herzustellen, bei dem nur noch ein Phosphanligand vom Polymer abstammt und der andere niedermolekularer Art ist. Um dies zu erreichen, böte sich das zweite Herstellungsverfahren an, bei dem man nur große Überschüsse des niedermolekularen Komplexes anzuwenden bräuchte. Wie später noch an einem konkreten Beispiel gezeigt wird, ist das jedoch bei den hier beschriebenen Komplexen nicht möglich. Offensichtlich ist die Chelatisierungstendenz so groß, daß fast alle niedermolekularen Phosphanliganden substituiert werden.

Ein weiteres Problem bei intracyclisierenden Reaktionen soll nun angeschnitten werden. Wie Flory (46) und Wall (47) berechnet haben, soll diese Reaktion nicht vollständig ablaufen, weil mit fortschreitendem Cyclisierungsprozeß reaktionsfähige Gruppen zwischen cyclischen Strukturen isoliert werden, falls die Cyclisierung regellos verläuft. Zahlreiche Beispiele für die Richtigkeit dieser Regel sind bekannt (48). Daß sie auch für die intracyclisierende

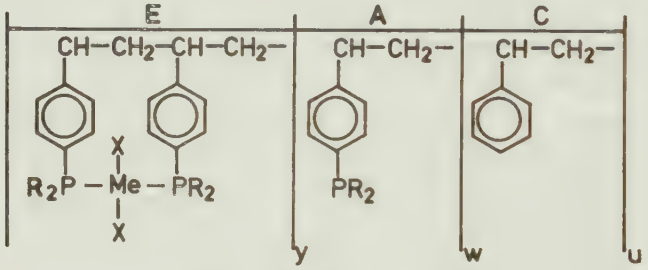
Komplexbildung Anwendung finden kann, ist jedoch von vornherein nicht zu behaupten, da infolge des Ligandenaustausches das Übergangsmetall an der Polymerkette entlangturnen kann, so daß keine Phosphangruppe unumgesetzt bleiben sollte.
Kuhn (49) beschreibt die Erscheinung, daß sich bei genügend klein gewählter Konzentration einer Polymerlösung die bei konzentrierten Lösungen nach Zusatz eines Vernetzungsmittels zu beobachtende Gelbildung unterdrücken läßt. Die Moleküle des Vernetzungsmittels verknüpfen nur noch verschiedene, zum selben Makromolekül gehörende Teile. Dieses Verhalten entspricht also völlig dem bei der oben beschriebenen Komplexbildung. Kuhn betrachtet jedoch nur Makromoleküle, bei denen jeder Monomerbaustein mit dem Vernetzungsmittel reagieren kann. Für diese Polymere berechnete er die Wahrscheinlichkeit, mit der bestimmte Ringgrößen bei der intracyclisierenden Reaktion gebildet werden. Danach ergibt sich eine starke Bevorzugung kleiner Ringe. Bei den hier beschriebenen Polystyrolderivaten ist zwar nicht jede Gruppe mit einem Komplexliganden ausgestattet, jedoch ist bei der Komplexbildung ebenfalls mit der bevorzugten Entstehung kleiner Chelatringe zu rechnen. Das Auftreten der "geometrischen Verteilung" der zur Komplexierung fähigen Gruppen sollte diese Tendenz noch unterstützen. Zudem ist noch zu berücksichtigen, daß aufgrund des Ligandenaustauschs die sterisch günstigste Lage eingenommen werden kann.

2.2. Charakterisierung der polymeren Komplexe und Vergleich mit niedermolekularen

2.2.1. Elementaranalyse der Komplexe

Zur Untersuchung, ob bei der intracyclisierenden Komplexbildung vollständiger Umsatz stattfindet, bedient man sich ab besten der Elementaranalyse.

Abb. 23



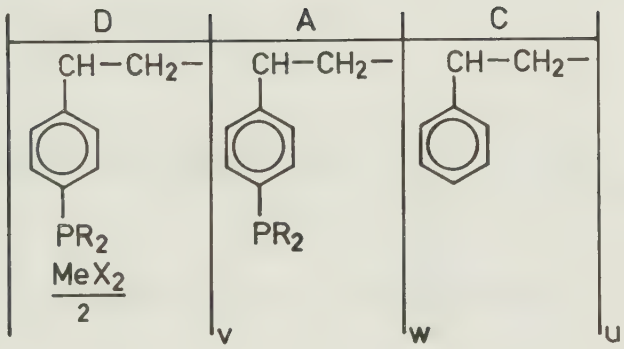
$MeX_2(PS\text{-}PR_2)_2$

Im allgemeinsten Fall muß man davon ausgehen, daß noch ungebundene Liganden A vorhanden sind. Zur Komplexierung werden zwei Grundbausteine A benötigt und bilden den Baustein E (Abb. 22). In Kurzschreibweise kann man dies also folgendermaßen ausdrücken:

$$E_y - A_w - C_u$$

Zur weiteren Vereinfachung kann man zu folgender Schreibweise übergehen:

Abb. 24

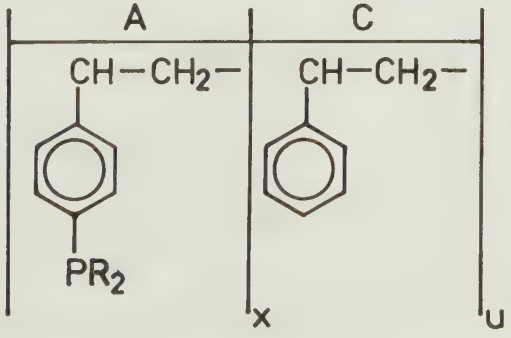


$D_v - A_w - C_u$ Struktur 1

mit 2 y = v und E = 2 D

Für den Liganden ergibt sich folgende Schreibweise:

Abb. 25



$A_x - C_u$

Da durch die Komplexierung der Polymerisationsgrad nicht geändert wird, gilt:

$$x = v + w$$

$$z = u + v + w = u + x$$

Für den Metallgehalt des polymeren Komplexes erhält man deshalb folgenden Ansatz (Abb. 23):

$$Y_{Me} = \frac{100 \frac{AG_{Me}}{2} v}{MG_K} \qquad \text{I}$$

A, C, D: Molekulargewichte der Grundbausteine A, C und D

MG_K: Molekulargewicht des polymeren Komplexes

Y_{Me}: Metallgehalt in Gew. %

AG_{Me}: Atomgewicht des Metalls

$$MG_K = v\,D + w\,A + u\,C$$

mit $$D = A + \frac{MG_{MeX_2}}{2}$$

$$MG_K = x\,A + \frac{v}{2} MG_{MeX_2} + u\,C$$

mit $F = A - C$ $\qquad A = F + C$ erhält man

$$MG_K = (F + C)x + \frac{v}{2} MG_{MeX_2} + u\,C$$

$$= z\,C + \frac{v}{2} MG_{MeX_2} + x(A - C)$$

eingesetzt in I:

$$Y_{Me} = \frac{50\ AG_{Me}\ v}{z\ C + \frac{v}{2}\ MG_{MeX_2} + x(A - C)} \qquad II$$

durch Umformen erhält man daraus:

$$Y_{Me}(A - C)x - \frac{v}{2}\ (100\ AG_{Me} - Y_{Me} MG_{MeX_2}) + Y_{Me} z\ C = 0 \qquad III$$

Für den Phosphorgehalt des polymeren Komplexes erhält man nach Abb. 24:

$$Y_P' = \frac{100\ AG_P\ (v + w)}{MG_K} = \frac{100\ AG_P\ x}{MG_K}$$

$$Y_P' = \frac{100\ AG_P\ x}{z\ C + \frac{v}{2} MG_{MeX_2} + x(A - C)} \qquad IV$$

IV umgeformt ergibt V:

$$x(100\ AG_P - Y_P'(A - C)) - v\ Y_P'\ \frac{MG_{MeX_2}}{2} - z\ C\ Y_P' = 0 \qquad V$$

Für den Liganden gilt nach Abb. 25:

$$Y_P = \frac{100\ AG_P\ x}{MG_L} \qquad VI$$

MG_L: mittleres Molekulargewicht des Liganden

$$MG_L = x\,A + u\,C$$

$$= x(F + C) + u\,C$$

$$= z\,C + x\,F$$

$$= z\,C + x(A - C)$$

in VI eingesetzt:

$$Y_P = \frac{100\,AG_P\,x}{z\,C + x(A - C)} \qquad \text{VII}$$

durch Umformen erhält man:

$$x(100\,AG_P - Y_p(A - C)) - z\,C\,Y_P = 0 \qquad \text{VIII}$$

Mit den Gleichungen III, V und VIII liegen drei lineare, homogene Gleichungen vor, für die eine Determinante dritter Ordnung angesetzt werden kann:

$$D = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix}$$

$$a_1 = Y_{Me}(A - C)$$

$$a_2 = -\frac{1}{2}\,(100\,AG_{Me} - Y_{Me}MG_{MeX_2})$$

$$a_3 = Y_{Me}\,C$$

$$b_1 = 100\ AG_P - Y_P\ (A\text{-}C)$$

$$b_2 = - Y_P' \frac{MG_{MeX_2}}{2}$$

$$b_3 = - Y_P' C$$

$$c_1 = 100\ AG_P - Y_P\ (A\text{-}C)$$

$$c_2 = 0$$

$$c_3 = - Y_P C$$

Durch Auflösen der Determinante und unter Berücksichtigung von $c_2 = 0$ erhält man:

$$D = a_1\ b_2\ c_3 - a_2\ b_1\ c_3 + a_2\ b_3\ c_1 - a_3\ b_2\ c_1$$

Es gilt der Satz (50):
Wenn ein System von drei homogenen linearen Gleichungen mit ebenso vielen Unbekannten durch solche Werte befriedigt werden kann, die nicht sämtlich verschwinden, so muß die Determinante des Gleichungssystems identisch Null sein.

Damit erhält man (D = 0):

$$Y_{Me} = \frac{100\ AG_{Me}}{MG_{MeX_2}} - \frac{100\ AG_{Me}\ Y_P'}{Y_P\ MG_{MeX_2}} \qquad \text{Gl. 3}$$

Die Gl. 3 drückt folgendes aus. Trägt man den Metall- gegen den Phosphorgehalt des polymeren Komplexes mit verschiedenen Komplexierungsgraden bei konstantem Phosphorgehalt des Liganden (Y_P) auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 26) mit dem Ordinatenabschnitt

$$\overline{OB} = b = \frac{100\ AG_{Me}}{MG_{MeX_2}}$$

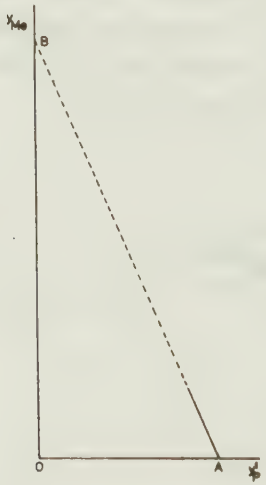
der Steigung

$$a = -\frac{100\ AG_{Me}}{Y_P\ MG_{MeX_2}} = \tan \alpha$$

und dem Abszissenabschnitt

$$\overline{OA} = c = Y_P$$

Abb. 26



Die Kurve ist nur chemisch sinnvoll im ausgezogenen Bereich der Abb. 25, der vom Komplexierungsgrad 0 bis 100 % reicht. Kurven mit verschiedenem Phosphorgehalt des Liganden haben alle den gemeinsamen Ordinatenabschnitt b.
Gl. 3 kann zur Konsistenzprüfung der experimentell gefundenen Werte herangezogen werden. Setzt man zwei durch Elementaranalyse bestimmte Werte z. B. Y_{Me} und Y_P in die Gleichung ein, so muß der berechnete dritte Wert (Y'_P) mit dem experimentell ermittelten übereinstimmen. Auf diese Weise sind Elementaranylsenfehler leicht auffindbar.

Einführung des Komplexierungsgrades:

$$K = \frac{100\ v}{v + w} \qquad \text{(in \%)} \qquad \text{IX}$$

K gibt die Zahl der komplexierten Liganden pro 100 Liganden des Polymers an.
Löst man Gleichung I nach v und Gleichung IV nach v + w auf und setzt die Beziehungen in IX ein, so erhält man:

$$K = \frac{200\ AG_P\ Y_{Me}}{AG_{Me}\ Y'_P} \qquad \text{Gl.4}$$

Man kann also durch Bestimmung des Metall- und des Phosphorgehalts des polymeren Komplexes den Komplexierungsgrad berechnen.

Für K = 100 % erhält man:

$$Y_{Me} = \frac{AG_{Me}}{2\ AG_P}\ Y'_P \qquad \text{Gl. 5}$$

und mit

$$\frac{Y_{Me}}{AG_{Me}} = n_{Me} \qquad \frac{Y'_P}{AG_P} = n'_P$$

n: Molzahl des betreffenden Elementes in 100 g Polymer

ergibt sich:

$$2\, n_{Me} = n'_P$$

$$\frac{n'_P}{n_{Me}} = \frac{2}{1}$$

Da am Punkt K = 100 % das experimentell bestimmte Molzahlverhältnis genau 2:1 sein muß, kann überprüft werden, ob zwei oder mehr Liganden komplexieren. Zusammen mit der UV-, IR- und NMR-Spektroskopie erhält man dann eine recht gute Vorstellung von der Struktur des polymeren Komplexes.

Den Komplexierungsgrad kann man auch mit Hilfe des Metallgehalts des polymeren Komplexes (Y_{Me}) und des Phosphorgehalts des Liganden (Y_P) berechnen. Um diese Beziehung zu erhalten, braucht nur Gl. 4 nach Y'_P aufgelöst und in Gl. 3 eingesetzt zu werden:

$$K = \frac{100}{\frac{AG_{Me}\,Y_P}{2\,AG_P\,Y_{Me}} - \frac{Y_P\,MG_{Me}X_2}{200\,AG_P}} \qquad \text{Gl. 6}$$

Daraus läßt sich die Formel für den Metallgehalt bei 100%igem Komplexierungsgrad in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt des Liganden berechnen:

$K = 100\ \%$

$$Y_{Me} = \frac{1}{\frac{2\ AG_P}{AG_{Me}\ Y_P} + \frac{MG_{MeX_2}}{100\ AG_{Me}}} \qquad \text{Gl. 7}$$

An dieser Stelle liegen also keine unumgesetzten, polymeren Phosphangruppen mehr vor. Der chemisch sinnvolle Bereich der Gl. 3 (Abb. 25) läßt sich also mit Gl. 7 oder Gl. 5 auf einfache Weise bestimmen.
In derselben Weise, wie die Beziehung zwischen dem Metallgehalt in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt des Komplexes und des Liganden berechnet werden kann, ist das mit dem Halogengehalt möglich.

Es gilt der Ansatz:

$$Y_X = \frac{100\ AG_X\ v}{MG_K} \qquad X$$

$$= \frac{100\ AG_X\ v}{z\ C + \frac{v}{2}\ MG_{MeX_2} + x(A - C)}$$

Durch Umformen erhält man die lineare homogene Gleichung:

$$x\, Y_X(A - C) - \frac{v}{2}(200\, AG_X - Y_X MG_{MeX_2}) + z\, C\, Y_X = 0 \qquad \text{XI}$$

Zusammen mit den Gleichungen V und VIII kann man wieder eine Determinante dritter Ordnung bilden, die man analog wie schon beschrieben löst:

$$Y_X = \frac{200\, AG_X}{MG_{MeX_2}} - \frac{200\, AG_X\, Y_P'}{Y_P\, MG_{MeX_2}} \qquad \text{Gl. 8}$$

Diese Gleichung entspricht vom Typ her der Gl. 3.
Aus den Gleichungen X, IV und IX erhält man den Komplexierungsgrad:

$$K = \frac{100\, AG_P\, Y_X}{AG_X\, Y_P'} \qquad \text{Gl. 9}$$

Die Gleichsetzung von Gl. 9 mit Gl. 4 ergibt:

$$\frac{Y_X}{AG_X} = \frac{2\, Y_{Me}}{AG_{Me}} \qquad \text{XII}$$

mit $\frac{Y_X}{AG_X} = n_X$ und $\frac{Y_{Me}}{AG_{Me}} = n_{Me}$

ergibt sich:

$$\frac{n_X}{n_{Me}} = \frac{2}{1} \qquad \text{XIII}$$

Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man Gl. 3 durch Gl. 8 dividiert.
Man sieht also, daß die Gleichungen ohne Widerspruch sind.
Mit Gl. 9 ist es also möglich, auch mit dem Halogengehalt anstelle des Kobaltgehalts und dem Phosphorgehalt des Komplexes den Komplexierungsgrad zu bestimmen.

Für K = 100 % erhält man aus Gl. 9

$$Y_X = \frac{AG_X}{AG_P} \; Y_P' \qquad \text{Gl. 10}$$

Gl. 10 ist das Analogon zu Gl. 5. Die gleichartige rechnerische Bearbeitung liefert:

$$n_P' = n_X$$

Dieselbe Aussage, die zu Gl. 5 gemacht wurde, gilt auch hier.

Das Analogon zu Gl. 6 erhält man, wenn man Gl. 9 nach Y_P' auflöst und in Gl. 8 einsetzt:

$$K = \frac{100}{\frac{AG_X \; Y_P}{AG_P Y_X} - \frac{Y_P MG_{MeX_2}}{200 \; AG_P}} \qquad \text{Gl. 11}$$

Die Gleichsetzung der Gleichungen 11 und 6 ergibt die Gleichung XII, und daraus gewinnt mann die Gleichung XIII.
Das theoretisch geforderte Molzahlverhältnis von 2:1 zeigt, daß die Gleichungen ohne Widerspruch sind.

Für K = 100 % in Gl. 11:

$$Y_X = \frac{1}{\frac{AG_P}{AG_X Y_P} + \frac{MG_{MeX_2}}{200\ AG_X}} \qquad \text{Gl. 12}$$

Auch hier gilt die gleiche Anmerkung wie zu Gl. 7.
Durch Division von Gl. 7 durch Gl. 12 bekommt man wieder die Beziehungen XII und XIII.

Die Molprozente der einzelnen Grundbausteine erhält man folgendermaßen:

$M_A = \frac{100\ x}{z}$ mit $z = x + u$

$M_D = \frac{100\ v}{z}$ $z = u + v + w$

$K = \frac{100\ v}{v + w} = \frac{100\ v}{x}$ $x = v + w$

Diese Gleichungen liefern:

$$M_D = \frac{K\ M_A}{100} \qquad \text{Gl. 13}$$

$$M_E = \frac{M_D}{2}$$

$$M_A' = M_A - M_D$$

$$M_C = 100 - M_A = 100 - (M_D - M_A')$$

$K = 100$ ergibt:

$$M_D = M_A$$

M_A: Mol % Baustein A des Liganden

M_A': Mol % Baustein A im Komplex (nicht komplexierte Phosphangruppen)

M_D: Mol % Baustein D

M_E: Mol % Baustein E (Chelatgruppen)

M_C: Mol % Baustein C

Mit M_A, das sich mittels Gl. 1 berechnen läßt und K, läßt sich also die Zahl der komplexierten Liganden (M_D) pro 100 Grundbausteine A und C berechnen.

Mit den Gleichungen 1 - 13 steht nun das nötige Rüstzeug zur Verfügung, mit dem der polymere Komplex $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ untersucht werden soll.

Der polymere Phosphanoxidligand (Polymer III, Abb. 1a) vom Polymerisationsgrad P = 1027 hat einen Phosphorgehalt von Y_P = 1,2 % (M_A = 4,4 Mol % Phosphanoxidgrundbaustein nach Gl. 1). Der daraus nach Methode 1 hergestellte polymere Komplex $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1) hat einen Co-Gehalt von Y_{Co} = 1,14 %, einen Chlorgehalt von Y_{Cl} = 1,4 % und einen Phosphorgehalt von Y_P' = 1,15 %. Daraus berechnet man die Molzahlverhältnisse:

$$\frac{n_{Cl}}{n_{Co}} = 2{,}04 \qquad n_{Cl} = \frac{Y_{Cl}}{AG_{Cl}} \qquad n_{Co} = \frac{Y_{Co}}{AG_{Co}}$$

$$\frac{n_P'}{n_{Co}} = 1{,}92 \qquad n_P' = \frac{Y_P'}{AG_P}$$

Das Molzahlverhältnis von n_{Cl}/n_{Co} zeigt, daß auf zwei Halogenliganden ein Kobaltatom entfällt.

Das Verhältnis von n'_P/n_{Co} deutet auf einen Komplexierungsgrad von 100 % hin, da bei kleinerem K als 100 % ein größeres Verhältnis als 2 errechnet werden muß. Tatsächlich erhält man unter Anwendung der Gl. 6 durch Einsetzen von Y_{Co} und Y_P einen Komplexierungsgrad von K = 102,4 %, mit Gl. 4 unter Benutzung von Y_{Co} und Y'_P K = 104,2 %, mit Gl. 11 unter Verwendung von Y_{Cl} und Y_P K = 104,6 % und mit Gl. 9 unter Einsetzung von Y_{Cl} und Y'_P K = 106,4 %.

Ein Komplexierungsgrad größer als 100 % kann natürlich nicht vorkommen. Außerdem müßten die mittels der verschiedenen Gleichungen berechneten K-Werte alle gleich sein, wenn die Werte der Elementaranalyse exakt wären. Die zu hohen K-Werte (>100 %) und ihre Abweichungen voneinander, beruhen darauf, daß Elementaranalysen immer mit Fehlern behaftet sind, die jedoch in diesem Fall relativ gering sind. Zur Demonstrierung dieses Sachverhaltes soll Y_{Co}, Y'_P und Y_{Cl} mittels K = 100 % und Y_P = 1,2 % mit Hilfe der Gleichungen 7, 5 und 12 vorausberechnet werden. Dann erhält man folgende Werte:

Y_{Co} = 1,11 % Y'_P = 1,17 % Y_{Cl} = 1,34 %

Der Vergleich dieser Daten mit den experimentell ermittelten zeigt, daß die Abweichungen im Rahmen der Analysengenauigkeit liegen.

Wenn das Molzahlverhältnis von n_{Cl}/n_{Co} dem theoretischen Wert von 2 sehr nahe kommt, braucht der Komplexierungsgrad entweder nur mit Hilfe von Y_{Co} oder Y_{Cl} berechnet zu werden, da praktisch das gleiche Ergebnis resultiert.

In Tab. 10 sind noch einige Beispiele für polymere Komplexe aufgeführt, die nach Methode 1 hergestellt wurden.

Tab. 10

Nr.	polymerer Komplex	Y_{Me}	Y_P	Y'_P	Y_X	$\frac{n'_P}{n_{Co}}$	$\frac{n_X}{n_{Co}}$	K x)
1	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	1,14	1,2	1,15	1,4	1,92	2,04	102,4
2	$CoBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	1,1	1,2	1,1	2,9	1,9	1,94	100,5
3	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$	1,12	1,2	1,18	1,3	2,0	1,93	100,6
4	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	0,45	0,49	0,42	0,5	1,78	1,85	97,5
5	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	1,5	3,8	3,6	1,9	4,57	2,1	42,9
6	$CoCl_2(PS\text{-}P(Ph)_2)_2$	1,31	3,82	3,7	1,6	5,37	2,03	37,1
7	$NiBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$	1,07	1,2	1,1	2,9	1,95	1,99	98,0

x) nach Gl. 6 berechnet

Beladung M_A der Liganden: Nr. 1, 2, 3, 7 4,4 Mol % Phosphan- oder Phosphanoxidgrundbaustein

Nr. 4: 1,7 Mol %

Nr. 5: 17,3 Mol %

Nr. 6: 16,6 Mol %

Mittlere Polymerisationsgrade:

Nr. 1, 2, 3, 5, 7: P = 1027, Nr. 4: P = 324, Nr. 6: P = 2880

Komplex 1 ist in der Tab. 10 ebenfalls noch einmal aufgeführt. Der Komplex 3 (Tab. 10) wurde mit dem Polymer II (Abb. 1a) hergestellt. Bei der geringen Beladung des Polymers mit Phosphangrundbausteinen (M_A = 4,4 Mol %) ist durch Elementaranalyse praktisch kein unterschiedlicher Phosphorgehalt zwischen dem phosphan- und dem phosphanoxidmodifizierten Polymer feststellbar. Der Unterschied, der sich mit Gl. 1 berechnen läßt, liegt innerhalb der Fehlergrenze der Phosphoranalyse. Aus demselben Grund sind auch die anderen Daten der beiden Komplexe 1 und 3 fast identisch.

Die Komplexierungsgrade der Tab. 10 zeigen, daß die schon erwähnte Regel von Flory bei der intracyclisierenden Komplexbildung nicht gilt. Eine Ausnahme scheinen die Komplexe 5 und 6 zu machen. Die Liganden haben bei diesen beiden Komplexen eine so hohe Beladung, daß aus den schon erwähnten Gründen bei der Komplexierung intermolekulare Vernetzung eintritt. Bevor der gesamte Ansatz unlöslich wurde, wurde die Komplexbildungsreaktion abgebrochen und der lösliche Anteil abgetrennt. Verluste durch Quervernetzung bis zu 80 % müssen bei dieser Phosphanbeladung hingenommen werden, die sogar bis zu 100 % anwachsen, wenn die Komplexierungsreaktion nicht rechtzeitig abgestoppt wird. Der geringere Komplexierungsgrad dieser Komplexe beruht also nicht auf der Regel von Flory.

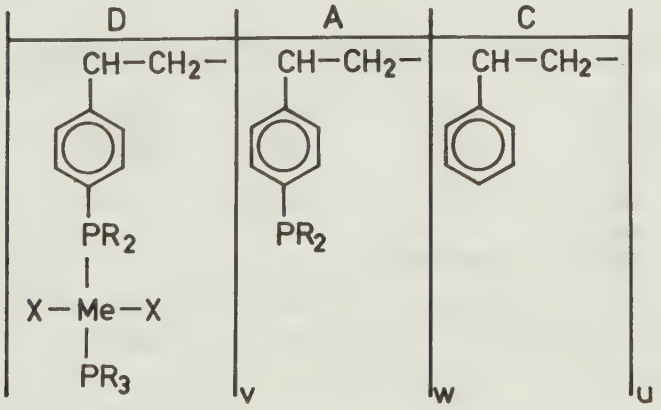
Anhand dieser Ergebnisse wird auch verständlich, wieso Allum et. al. (51) bei der Umsetzung des löslichen linearen Liganden PS-CH_2-$P(Ph)_2)_2$ mit $CoCl_2$ in THF keinen löslichen Komplex erhalten konnte, da er ein Polymer mit viel zu hoher Phosphanbeladung (4,7 Gew. % P ≙ 22,6 Mol %) verwendet hat.

Die Bildung löslicher Komplexe dieser Bauart ist also auf geringe Phosphanbeladungen der linearen löslichen Polymere beschränkt.

Außerdem ist auf geringe Konzentration des Polymers bei der Komplexherstellung zu achten und die Aufarbeitung mittels Gefriertrocknung vorzunehmen, wenn die polymeren Komplexe als Festkörper erhalten werden sollen. Die Existenz löslicher Komplexe dieser Bauart ist letztlich auf die Knäuelstruktur des polymeren Liganden und auf den Chelateffekt zurückzuführen, ohne die sich immer eine ausgedehnte Polymerraumnetzstruktur ausbilden würde, die zur völligen Unlöslichkeit der Komplexe führte.

Synthetisiert man die polymeren Komplexe nach Methode 2 (Substitution), sind folgende Strukturen zu erwarten:

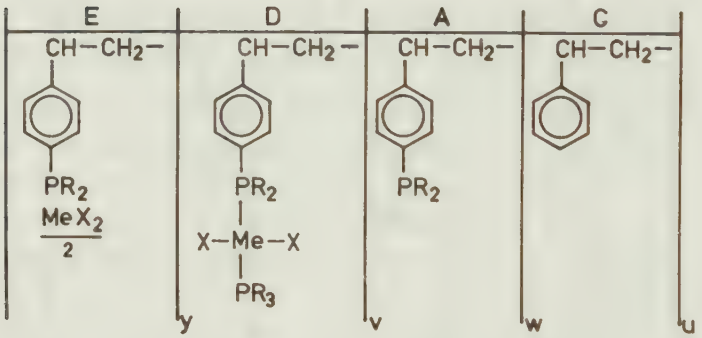
Abb. 27



Struktur 2

Hier wird nur ein polymerer Ligand zur Komplexierung herangezogen. Sollte diese Struktur tatsächlich auftreten, wäre die Quervernetzungstendenz behoben. Ein höherer Metallgehalt als bei Struktur 1 wäre zu beobachten.
Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß neben der Komplexierung mit nur einem Liganden des Polymers auch Chelatgruppen vorkommen. Unter Berücksichtigung der schon eingeführten Kurzschreibweise für die Chelatbausteine sieht dies so aus:

Abb. 28



Struktur 3

Eine analoge Berechnung wie für Struktur 1 gestaltet sich jetzt für Struktur 3 etwas schwieriger. Struktur 2 erhält man daraus durch Grenzübergang.
Es gelten folgende Beziehungen (Abb. 28):

$$x = v + y + w$$

$$z = v + y + w + u$$

$$F = A - C \qquad A = F + C$$

$$D = A + a \qquad a = MG_{MeX_2PR_3}$$

$$E = A + b \qquad b = \frac{MG_{MeX_2}}{2}$$

$$\begin{aligned} MG_K &= y\,E + v\,D + w\,A + u\,C \\ &= y(A + b) + v(A + a) + w\,A + u\,C \\ &= A(y + v + w) + y\,b + v\,a + u\,C \\ &= A\,x + y\,b + v\,a + u\,C \\ &= F\,x + C\,x + y\,b + v\,a + u\,C \\ &= C(x + u) + F\,x + y\,b + v\,a \\ &= z\,C + x(A - C) + y\,b + v\,a \end{aligned}$$

Es sind also vier Variable z, x, y und v vorhanden, aber ähnlich wie bei der Berechnung der Struktur 1 nur drei Gleichungen aufstellbar. Die Reduzierung auf drei Variable kann durch Einführung des Verhältnisses $y/v = f$ bewerkstelligt werden. f soll Komplexartverhältnis genannt werden.
Durch Umformen erhält man:

$$y = f\,v$$

Oben eingesetzt:

$$MG_K = z\,C + x(A - C) + v\,a + f\,v\,b$$
$$= z\,C + x(A - C) + v(a + f\,b)$$

$$Y_{Me} = \frac{100\,AG_{Me}\,(\frac{Y}{2} + v)}{MG_K} = \frac{100\,AG_{Me}\,(\frac{f\,v}{2} + v)}{MG_K}$$

$$= \frac{50\,AG_{Me}\,v(f + 2)}{z\,C + x(A - C) + v(a + f\,b)}$$

Umformung:

$$x\,Y_{Me}(A - C) + v((Y_{Me}(a + f\,b) - 50\,AG_{Me}(f + 2)) + z\,C\,Y_{Me} = 0$$

XIV

$$Y_p' = \frac{100\,AG_p(y + 2\,v + w)}{MG_K}$$

$$x = y + v + w \qquad y + w = x - v$$

$$Y_p' = \frac{100\,AG_p(x + v)}{z\,C + x(A - C) + v(a + f\,b)}$$

Umformung:

$$x(Y_p'(A - C) - 100\,AG_p) + v((Y_p'(a + f\,b) - 100\,AG_p)) + z\,C\,Y_p' = 0$$

XV

Für den Liganden gilt Gleichung VIII:

$$x(Y_P(A - C) - 100\ AG_P) + z\ C\ Y_P = 0 \qquad \text{VIII}$$

Für die Determinante dritter Ordnung erhält man folgende Koeffizienten:

$$a_1 = Y_{Me}(A - C)$$

$$a_2 = Y_{Me}(a + f\ b) - 50\ AG_{Me}(f + 2)$$

$$a_3 = Y_{Me}\ C$$

$$b_1 = Y_P'(A - C) - 100\ AG_P$$

$$b_2 = Y_P'(a + f\ b) - 100\ AG_P$$

$$b_3 = Y_P'\ C$$

$$c_1 = Y_P(A - C) - 100\ AG_P$$

$$c_2 = 0$$

$$c_3 = Y_P\ C$$

Mit $D = 0 = a_1\ b_2\ c_3 + a_2(c_1 b_3 - b_1 c_3) - a_3 b_2 c_1$ erhält man:

$$Y_{Me} = \frac{50\ AG_{Me}(f + 2)\ Y_P'}{100\ AG_P - Y_P(a + f\ b)} - \frac{50\ AG_{Me}(f + 2)\ Y_P}{100\ AG_P - Y_P(a + f\ b)} \qquad \text{Gl. 14}$$

Trägt man Y_{Me} gegen Y_P' auf, so liegen alle Punkte bei konstantem Y_P und f auf einer Geraden.

In analoger Weise läßt sich eine Gleichung für Y_X berechnen:

$$Y_X = \frac{100\ AG_X(f + 2)\ Y_P'}{100\ AG_P - Y_P(a + f\ b)} - \frac{100\ AG_X(f + 2)\ Y_P}{100\ AG_P - Y_P(a + f\ b)} \qquad \text{Gl. 15}$$

Man kann also entweder mit Y_{Me}, Y_P und Y_P' oder mit Y_X, Y_P, Y_P' das Komplexartverhältnis f berechnen.
Daraus kann man Z_E berechnen:

$$Z_E = \frac{100}{\frac{1}{f} + 1} \qquad \text{Gl. 16}$$

Z_E gibt die Zahl der über Chelatgruppen komplexierten polymeren Phosphanliganden pro 100 über Chelatgruppen und nur mit einem polymeren Phosphanliganden koordinierten polymeren Phosphanliganden wieder.

$$100 - Z_E = Z_D$$

Grenzbereiche:

a) $y = 0 \qquad f = 0$

Für diesen Fall liegt nur noch Struktur 2 vor (Abb. 27).
Aus Gleichung 14 erhält man dann durch Einsetzen von f = 0:

$$Y_{Me} = \frac{Y_P'}{\frac{AG_P}{AG_{Me}} - \frac{Y_P\ a}{100\ AG_{Me}}} - \frac{1}{\frac{AG_P}{AG_{Me}Y_P} - \frac{a}{100\ AG_{Me}}} \qquad \text{Gl. 17}$$

Bei konstantem Y_P besteht wieder für alle Komplexierungsgrade ein linearer Zusammenhang zwischen Y_{Me} und Y_P'.
Aus Gleichung 15 ergibt sich:

$$Y_X = \frac{Y_P'}{\frac{AG_P}{2\,AG_X} - \frac{Y_P\,a}{200\,AG_X}} - \frac{1}{\frac{AG_P}{2\,AG_X Y_P} - \frac{a}{200\,AG_X}} \qquad \text{Gl. 18}$$

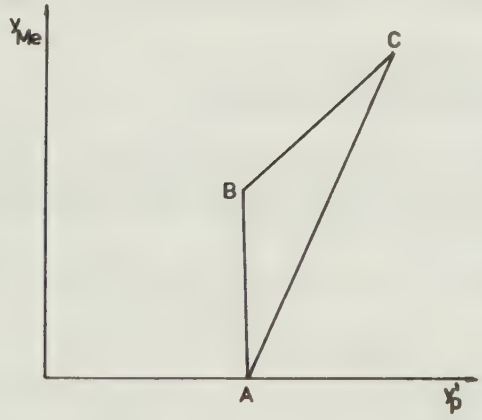
b) Für v = 0, also für Struktur 1 (Abb. 24), ist y/v = f nicht definiert.
Durch den Grenzübergang

$$\lim_{v \to 0} \quad f = \infty$$

erhält man aber die Gleichungen 3 und 8.

Abb. 29 verdeutlicht diese Zusammenhänge für konstantes Y_P.

Abb. 29



Die Dreiecksseite $\overline{AB}$ gibt die Zusammensetzung für die Struktur 1 für Komplexierungsgrade zwischen 0 und 100 % wieder (siehe auch Abb. 26), $\overline{AC}$ dasselbe für die Struktur 2 (Abb. 27). $\overline{BC}$ ist die Gerade für K = 100 und f = 0 bis ∞ für Struktur 3 (Abb. 28). Im Punkt B liegt Struktur 1 für K = 100, in Punkt C Struktur 2 mit K = 100 vor. In diesen Punkten koordinieren also alle polymeren Phosphanliganden. Innerhalb des Dreiecks ABC befindet sich die Zusammensetzung für Struktur 3 für beliebiges K und f. Derselbe Zusammenhang existiert zwischen Y_X und Y_P' (Gl. 18).

Ableitung des Komplexierungsgrades:

$$K = \frac{100\ (y + v)}{y + v + w}$$

$$y = f\ v$$

$$K = \frac{v\ (f + 1)\ 100}{y + v + w} \qquad \text{XVI}$$

Bildet man aus Gleichung XIV und XV das Verhältnis Y_{Me}/Y_P', löst diese Gleichung nach v auf und setzt in XVI ein, so erhält man:

$$K = \frac{200\ AG_P\ Y_{Me}\ (f + 1)}{AG_{Me}\ Y_P'(f + 2) - 2\ AG_P Y_{Me}} \qquad \text{Gl. 19}$$

Durch Einsetzen des nach Gl. 14 oder 15 erhaltenen f-Wertes und den gefundenen Y_{Me} und Y_P'-Werte kann der Komplexierungsgrad berechnet werden.

Unter Einsetzung von f = 0 erhält man die entsprechende Gleichung für Struktur 2.

$$K = \frac{100}{\frac{AG_{Me}\ Y_P'}{AG_P Y_{Me}} - 1} \qquad \text{Gl. 20}$$

Durch den Grenzübergang $\lim_{v \to 0} f = \infty$ kommt man zu Gl. 4, die für Struktur 1 gilt.

Eine zu Gl. 6 analoge Beziehung erhält man, indem Gl. 19 nach Y_P' aufgelöst und in Gl. 14 eingesetzt wird:

$$K = \frac{100}{\frac{AG_{Me}(f+2)\,Y_P}{2\,AG_P(f+1)\,Y_{Me}} - \frac{Y_P(a+f\,b)}{100\,AG_P(f+1)}} \qquad \text{Gl. 21}$$

Setzt man wieder f = 0, so ergibt sich die Gleichung für Struktur 2.

$$K = \frac{100}{\frac{AG_{Me}\,Y_P}{AG_P\,Y_{Me}} - \frac{a\,Y_P}{100\,AG_P}} \qquad \text{Gl. 22}$$

Durch den Grenzübergang $\lim_{v \to 0} f = \infty$ gewinnt man Gl. 6 aus Gl. 21.

Ähnliche Beziehungen lassen sich auch für den Halogengehalt Y_X statt Y_{Me} ableiten.

Alle Gleichungen für die Strukturen 1 und 2 lassen sich also durch Grenzübergangsbildung aus den Gleichungen für die Struktur 3 ableiten.

Die Umrechnung auf Mol % der einzelnen Grundbausteine kann mit folgenden Formeln bewerkstelligt werden, die hier ohne Ableitung vorgestellt werden.

$$M_D = \frac{K\,M_A}{100\,(f+1)}$$

$$M_E = \frac{K\,M_A}{100\left(1+\frac{1}{f}\right)} = \frac{K\,M_A\,Z_E}{10\,000}$$

$$\frac{M_E}{M_D} = f$$

$$M_D + M_E + M_A' = M_A$$

M_A kann mit Hilfe der Gl. 1 berechnet werden. Die Bedeutung der einzelnen Symbole entspricht der von Struktur 1 und leitet sich ab von der Abb. 28 (Struktur 3).

Nach Methode 2 wurde ein polymerer Kobaltphosphanoxidkomplex mit polymeren Liganden III (Abb. 1a) durch Austausch mit $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph_2)_2$ hergestellt. Er hat folgende Zusammensetzung:

$Y_P = 1,2\ \%$ $\quad Y_P' = 1,23\ \%$ $\quad Y_{Co} = 1,19\ \%$

$Y_{Cl} = 1,4\ \%$

Die Molzahlverhältnisse errechnen sich daraus zu:

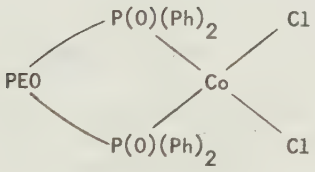
$$\frac{n_{Cl}}{n_{Co}} = 1,96 \qquad \frac{n_P'}{n_{Co}} = 1,97$$

Aus dem Molzahlverhältnis n_P'/n_{Co} erkennt man schon, daß der Komplexierungsgrad in der Nähe von 100 % liegen muß, da der theoretische Wert dafür 2 ist. Mit Hilfe der Gl. 14 erhält man für das Komplexartverhältnis den Wert f = 16 und daraus mittels Gl. 16 $Z_E = 94\ \%$, d. h. 94 % aller koordinierten, polymeren Liganden beteiligen sich an der Chelatbildung, der Rest komplexiert in Form des Bausteins D (Abb. 28).

Der mittels Gl. 21 berechnete Wert für den Komplexierungsgrad K ergibt ca. 102 %, d. h. daß im Rahmen der analytischen Genauigkeit alle vorhandenen polymeren Liganden koordinieren. Viel wichtiger ist jedoch die Tatsache, daß infolge des hier beobachteten Chelat-

effekts Struktur 2 nicht verwirklicht werden kann und somit weder die Metallbeladung erhöht noch die intramolekulare Vernetzung herabgesetzt werden kann.

Die Verhinderung der intermolekularen Vernetzung von Komplexen, die mit zwei Liganden des Polymers koordinieren, ist deshalb nur mit einem Polymer möglich, daß pro Polymermolekül nur zwei Liganden trägt. Ein typischer Vertreter dieser Art ist das in 1.2. vorgestellte Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid. Mit diesem Liganden ist die Bildung von sehr langen Ketten oder von Ringen möglich, wobei die Ringstruktur I aufgrund der Knäuelbildung des Polymers mindestens genauso wahrscheinlich ist wie die Kettenstruktur II.



Ringstruktur I

$$\cdots\text{-}(Ph)_2(O)P\text{-}PEO\text{-}P(O)(Ph)_2\text{-}CoCl_2\text{-}(Ph)_2(O)P\text{-}PEO\text{-}P(O)(Ph)_2\text{-}CoCl_2\text{-}\cdots$$

Kettenstruktur II

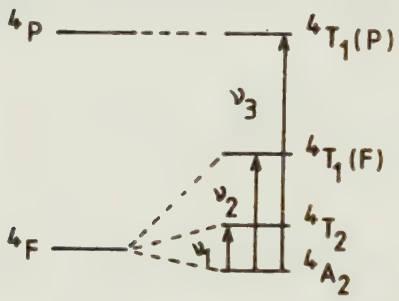
Der Kobalt-PEO-Phosphanoxidkomplex ($CoCl_2(PEO\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ I oder II) läßt sich analog zu Methode 1 durch heterogene Reaktion herstellen. Der Kobaltgehalt von 1,7 % weist auf praktisch vollständige Komplexierung hin. Mit dem Halogengehalt von 2,0 % ergibt sich das Molzahlverhältnis n_{Cl}/n_{Co} = 1,96, d. h. auf zwei Halogenliganden entfällt ein Kobaltatom. Der Komplex ist in allen Lösungsmitteln löslich, die auch Lösungsmittel von PEO sind. Er bleibt

auch in konzentrierterer Lösung homogen und verändert sich auch nicht beim Erhitzen. Er hat also wesentlich bessere Eigenschaften als die Polystyrolkomplexe.

2.2.2. Elektronenspektren der Kobaltkomplexe

Das vereinfachte Termschema (Abb. 30) für ein d^7-Ion im tetraedrischen Ligandenfeld läßt drei spinerlaubte d-d-Übergänge zu.

Abb. 30



Die Bande mit der kleinsten Energie (ν_1) wird nicht oft beobachtet, da sie sehr schwach und außerdem schon im Infrarotbereich liegt, in der Schwingungsbanden auftreten. Die ν_2-Bande ist im nahen Infrarot anzutreffen, während ν_3 im sichtbaren Gebiet zu finden ist. Diese beiden Banden unterscheiden sich von den oktaedrischen Übergängen durch ihre wesentlich größere Intensität, so daß eine Unterscheidung zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Komplexen möglich ist. Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen im Bereich von 10 - 100 für ν_2 und von 100 - 2000 für ν_3. Aus diesem Grunde sind tetraedrische Kobalt-II-Komplexe häufig intensiv blau.

Abb. 31a, b und 32 gibt die Elektronenspektren der polymeren Komplexe 1 und 3 (Tab. 10) und von $CoCl_2(PEO\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ im sichtbaren Gebiet in Lösung wieder.

Abb. 31a Elektronenspektrum von $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1) in $CHCl_3$

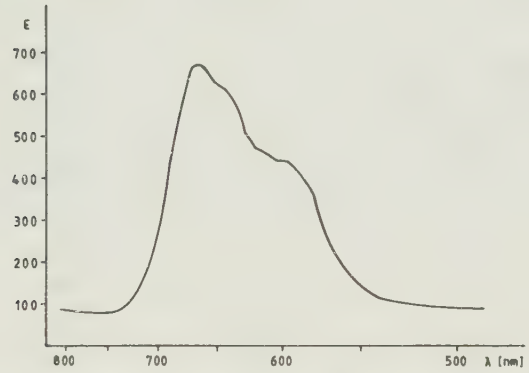


Abb. 31b Elektronenspektrum von $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 3) in THF

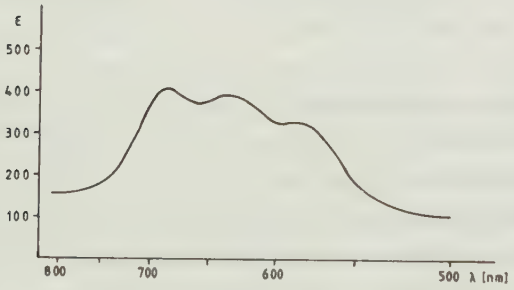
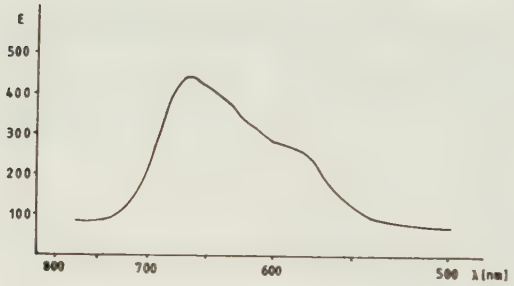


Abb. 32 Elektronenspektrum von $CoCl_2(PEO\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ in $CHCl_3$



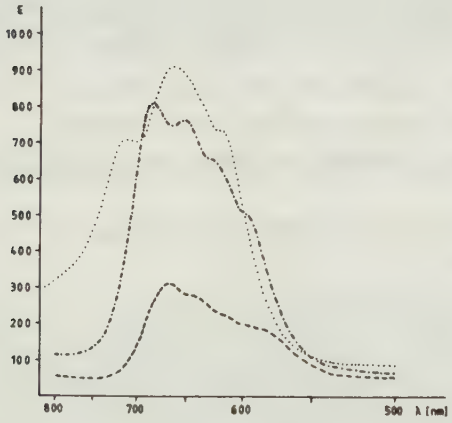
Die ν_3-Banden dieser Komplexe haben eine beträchtliche Breite von $5 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} und zeigen eine Feinstruktur, die auf Spin-Bahn-Kopplung und Übergänge in angeregte Dublettzustände zurückgeführt werden (52,53).

Während bei den Phosphanoxidkomplexen ein ausgeprägtes Maximum der ν_3-Bande bei 670 nm zu beobachten ist, deren Schultern nach kürzeren Wellenlängen abnehmen (Abb. 31a, 32), haben die die Feinstrukturbanden des Phosphankomplexes (Abb. 31b) fast gleiche Höhe. Deshalb kann man anhand der Form der ν_3-Bande die polymeren Phosphanoxid- von den Phosphankobaltdihalogenkomplexen unterscheiden. Die Größenordnung der molaren Extinktionskoeffizienten steht im Einklang mit einer pseudo-tetraedrischen Struktur. Eine Unterscheidung zwischen Chelat- und Nichtchelatkomplex ist mit Hilfe der Elektronenspektren nicht möglich, da zwischen beiden Arten

keine Symmetrieänderung eintritt. Ob der PEO-Komplex vorwiegend in Ring- oder Kettenstruktur vorliegt, läßt sich auf diese Weise nicht unterscheiden.

Zur Untermauerung der pseudo-tetraedrischen Koordination wurden die Komplexe $CoX_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ mit X = Cl, Br, J hergestellt. Von $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ wurde bisher nur ein Elektronenspektrum in Lösung publiziert (54).

Abb. 33 Elektronenspektren von $CoX_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (X = Cl----, Br -.-.-, J .....) in $CHCl_3$



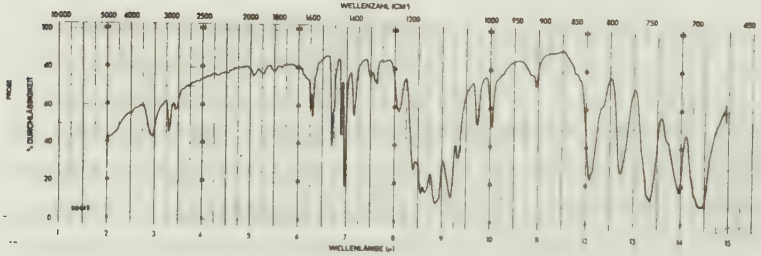
Der Chlorokomplex entspricht hinsichtlich der Feinstruktur und der Lage des Maximums (665 nm) vollständig den entsprechenden polymeren Phosphanoxidkomplexen. Der molare Extinktionskoeffizient ist jedoch nur halb so groß wie der des polymeren Komplexes 1 und etwas niedriger als der des PEO-Komplexes. Eine Verdoppelung läßt sich jedoch durch Zugabe von überschüssigem $Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$ erzielen. Dies deutet auf starke Solvolyse und Dissoziation in $CHCl_3$ hin, während dagegen in THF/Benzol (1:1) dieselben Werte wie bei Kom-

plex 1 beobachtet werden. Dieses Verhalten deutet auf eine höhere Stabilität des polymeren Komplexes 1 hin und kann als indirekter Nachweis für die Chelatstruktur betrachtet werden. Bei den Komplexen $CoX_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ mit X = Br und J ist die Solvolyse nicht so stark ausgeprägt wie bei dem Chlorokomplex.

2.2.3. IR-Spektren der Kobaltkomplexe

Wie schon in 1.1.4. dargestellt, zeigen Phosphanoxidliganden eine starke PO-Valenzschwingung im Bereich von 1200 cm^{-1}. Bei den Komplexen $CoX_2(OP(Ph)_3)_2$ wird aufgrund der Koordination des Sauerstoffatoms mit dem Kobalt eine Verschiebung der PO-Schwingung um ca. 40 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen beobachtet (55). Dieselbe Erscheinung sollte auch bei den oben beschriebenen niedermolekularen und polymeren Phosphanoxidkomplexen auftreten.
Ab. 34 - 38 geben die IR-Spektren dieser Verbindungen wieder.

Abb. 34 IR-Spektrum von $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$
a) in KBr



b) in Nujol

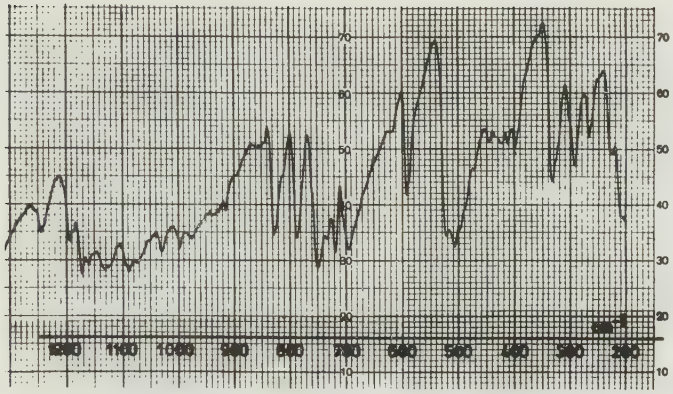


Abb. 35 IR-Spektrum von $CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$

in Nujol

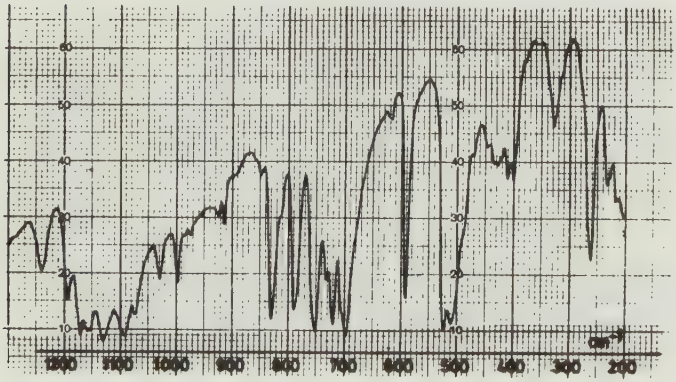


Abb. 36 IR-Spektrum von $CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$
in Nujol

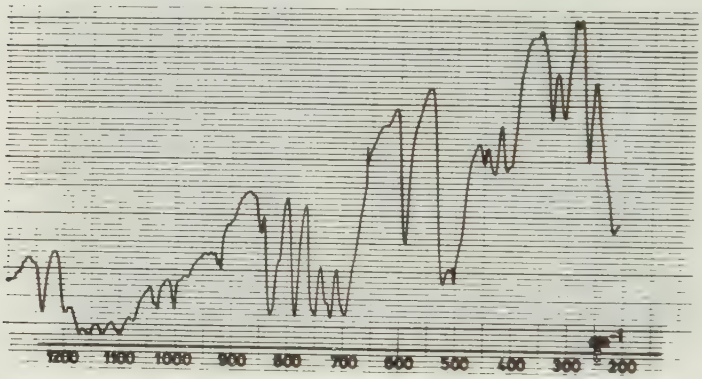
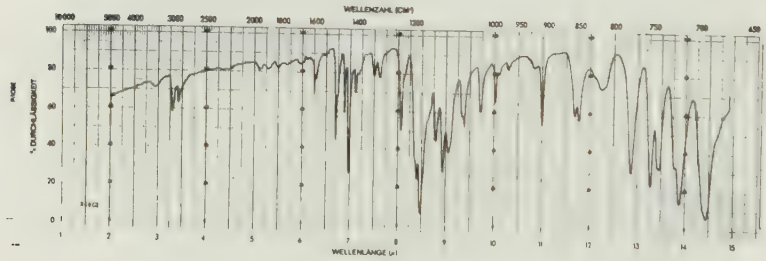


Abb. 37 IR-Spektrum von $Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$
a) in KBr



b) in Nujol

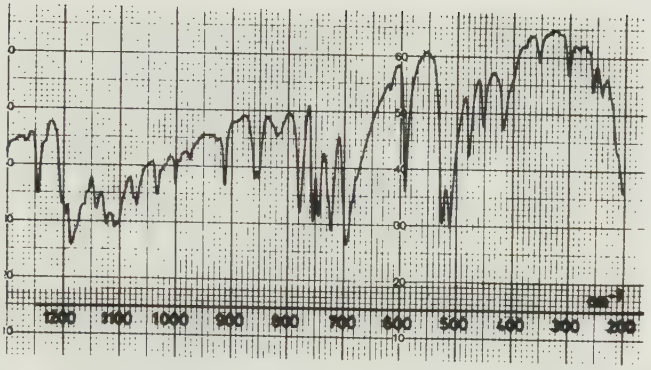


Abb. 38a IR-Spektrum von $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$
(Komplex 1, Tab. 10) in Nujol

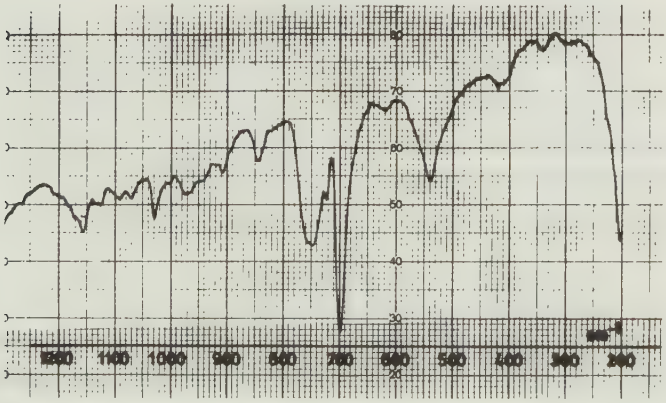
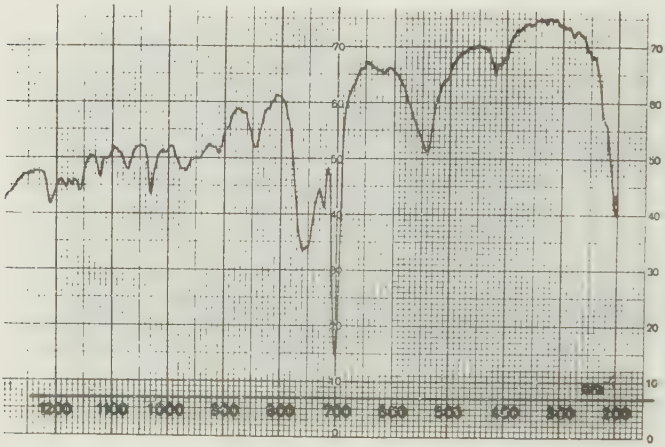


Abb. 38b IR-Spektrum von PS-CH_2-P(O)$(Ph)_2$ in Nujol



Die Tatsache, daß die PO-Banden der Liganden bei ca. 1200 cm^{-1} in den Komplexen an den entsprechenden Stellen nicht mehr auftreten, spricht für die Komplexbildung über die Sauerstoffatome der Phosphanoxidgruppen. Im Gegensatz zu den entsprechenden Triphenylphosphankomplexen sind die verschobenen PO-Valenzschwingungen der Komplexe jedoch nicht ohne Willkür zuzuordnen, da in dem zu erwartenden Bereich mehrere neue Banden zu beobachten sind, die genausogut Ober- oder Kombinationsschwingungen sein können.

MeX_2L_2 Komplexe mit C_{2v}-Symmetrie sollten theoretisch zwei Me-X und zwei Me-L Valenzschwingungen besitzen. Dies wird auch bei vielen Kobaltkomplexen dieser Bauart angetroffen (56). In Tab. 11 sind die Me-X Valenzschwingungen niedermolekularer und polymerer Komplexe zusammengestellt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren der freien Liganden und mit den in der Literatur beschriebenen Co-X Werten (56, 20).

Tab. 11 Kobalthalogenschwingungen

Komplex	$\nu_{Co-X}(cm^{-1})$
$CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	332 / 292
$CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	263 / 233
$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1)	339 / 294
$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 3)	359 / 311
$CoCl_2(OP(Ph)_3)_2$	339 / 315
$CoBr_2(OP(Ph)_3)_2$	250 / 229
$CoCl_2(P(Ph)_3)_2$	342 / 318
$CoBr_2(P(Ph)_3)_2$	276 / 239
$CoCl_2(Py)_2$	349 / 306
$CoBr_2(Py)_2$	278 / 258

Die Tabelle zeigt, daß verschiedene Phosphan- oder Phosphanoxidliganden zu keinen wesentlichen Unterschieden führen. Obwohl der polymere Komplex 1 nur eine Phosphanoxidbeladung von 4,4 Mol% besitzt, sind die Co-Cl Banden trotzdem noch schwach sichtbar. Da hinsichtlich der Me-O Valenzschwingungen zu wenig interpretierte Spektren vorliegen, ist ihre Zuordnung nicht ohne Willkür möglich und unterbleibt deshalb.

2.2.4. Magnetische Eigenschaften der Kobaltkomplexe

Tetraedrische Co-II-Komplexe lassen aufgrund dreier ungepaarter Elektronen ein spin-only Moment von 3,89 B.M. erwarten. Infolge von Spin-Bahn-Kopplung sind die magnetischen Momente (μ_{eff}) erhöht und liegen bei 4,4 - 4,8 B.M. (52).

In Tab. 12 sind die effektiven magnetischen Momente einiger tetraedrischer Phosphan- und Phosphanoxidkomplexe zusammengestellt.

Tab. 12

Verbindung	μ_{eff}(B.M.)	Lit.
$CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	4,82	-
$CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	4,70	-
$CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	4,80	-
$CoCl_2(OP(Ph)_3)_2$	4,79	(57)
$CoBr_2(OP(Ph)_3)_2$	4,84	(57)
$CoJ_2(OP(Ph)_3)_2$	4,98	(57)
$CoCl_2(P(Ph)_3)_2$	4,41	(58)
$CoBr_2(P(Ph)_3)_2$	4,52	(58)
$CoJ_2(P(Ph)_3)_2$	4,62	(58)

Die magnetischen Momente der ersten drei Komplexe der Tab. 12 liegen im selben Bereich wie bei entsprechenden in der Literatur beschriebenen Komplexen und sprechen für eine tetraedrische Koordination.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der daraus erhaltenen magnetischen Momente der polymeren Co-II-Komplexe im festen Zustand ist nach der Zylindermethode von Gouy (59) nicht möglich, da das Polymer nicht genügend homogenisiert werden kann und wegen der elektrostatischen Aufladung des Polymers auch das Meßröhrchen nicht kompakt gefüllt werden kann. Selbst wenn diese technischen Probleme gelöst werden könnten, ist aufgrund der geringen Kobaltkonzentration im Polymer der diamagnetische Beitrag des Liganden so groß, daß nur noch geringe

Kräfte an der Magnetwaage meßbar wären und somit ein nicht unerheblicher Meßfehler resultierte. Außerdem ist die diamagnetische Korrektur des polymeren Liganden, die mit Hilfe der Pascalschen Inkremente berechnet wird, nur abzuschätzen, so daß eine Messung der diamagnetischen Suszeptibilität des Liganden unbedingt notwendig wäre. Trotzdem wären die so erhaltenen magnetischen Momente mit relativ großen Fehlern behaftet. Es ist deshalb besser, den Paramagnetismus der polymeren Komplexe mit anderen Methoden nachzuweisen.

Die ESR-Methode erweist sich in solchen Fällen als nützliches Instrument. Jedoch konnte weder bei den niedermolekularen noch bei den polymeren Kobaltkomplexen ein ESR-Signal beobachtet werden. Selbst Herunterkühlen auf - 150°C führte nicht zum Erfolg. Man sollte deshalb annehmen, daß durch Dimerisierung der Komplexe Spinpaarung eintritt. Während dies bei den niedermolekularen Komplexen durchaus zu diskutieren wäre, erscheint dies jedoch bei den polymeren recht unwahrscheinlich, da dadurch eine noch höhere Quervernetzungsneigung zu beobachten sein sollte, so daß lösliche polymere Komplexe dieser Art gar nicht existieren sollten. Plausibler ist deshalb die Annahme, daß die Elektronenspinrelaxationszeit für dieses Verhalten verantwortlich ist, da brauchbare NMR-Spektren zu erhalten sind.

Bei relativ langen Elektronenspinrelaxationszeiten (bis ca. 10^{-9} sec) lassen sich nämlich in der Regel brauchbare ESR-, jedoch keine NMR-Spektren messen, während dagegen unterhalb von 10^{-11} sec nur noch NMR-Spektren zu beobachten sind. In der Regel sind von Komplexen mit mehreren ungepaarten Elektronen NMR-Absorptionen mit relativ geringer Linienbreite zu erwarten. Ausnahmen machen nur Ionen mit einem S-Grundzustand wie z. B. Fe III und Mn II.

Verschiebungen von Protonen der Komplexe, die relativ zu den freien Liganden auftreten, werden durch zwei Wechselwirkungen her-

vorgerufen (60 - 62), der Fermi-Kontakt- und der Pseudokontakt-Wechselwirkung (magnetische Dipolwechselwirkung).
Die Fermi-Kontaktwechselwirkung folgt dem Curieschen Gesetz (61):

$$\left(\frac{\Delta H}{H}\right)_i = - A_i \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \frac{g \beta S(S+1)}{3 k T} \qquad \text{I}$$

ΔH: Verschiebung relativ zum freien Liganden
γ_e, γ_H: gyromagnetische Verhältnisse von Elektron und Proton
g: g-Faktor
ß: Bohrsches Magneton
S: Spinquantenzahl
k: Boltzmannkonstante
T: Temperatur
A_i: Hyperfeinwechselwirkungskonstante

Für ungepaarte Spins in π-Orbitalen des Liganden kann die McConnell-Gleichung angewendet werden:

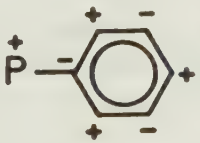
$$A_i = \frac{Q p_i}{2 S} \qquad \text{II}$$

p_i: Spindichte des i-ten aromatischen Kohlenstoffatoms
Q: Proportionalitätskonstante

Pseudokontaktwechselwirkung (62):

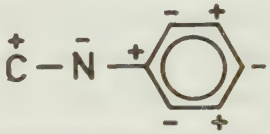
$$\frac{\Delta H}{H} = - \frac{\beta^2 S(S+1)\,(3 \cos^2 \alpha_i - 1)}{27\, r_i^3\, k T} (g_{\parallel} + 2 g_{\perp})(g_{\parallel} - g_{\perp}) \qquad \text{III}$$

Sie hängt hauptsächlich von der sterischen Beziehung der Kerne zum Zentralmetallion (α_i: Winkel, r_i: Abstand) sowie von der Anisotropie des g-Faktors ab. Da beide Effekte sich an der Verschiebung relativ zum Liganden beteiligen, ist eine Separierung der einzelnen Beiträge nicht immer möglich, weil meistens die g-Faktoren und die Abstände nur abgeschätzt werden können. Die in der Literatur beschriebenen Spindichten sind deshalb nur halbquantitativer Art, wenn die Pseudokontaktwechselwirkung nicht ausgeschlossen werden kann oder die einzelnen Parameter aus Gleichung III nicht exakt bekannt sind, was meistens der Fall ist. Trotzdem läßt sich häufig das Vorzeichen der Spindichte angeben.
Für die Zuordnung der einzelnen verschobenen Signale gibt es einige Regeln. So hängt die Linienbreite von der Temperatur und der Kern-Elektron-Kopplung ab. Häufig besitzen diejenigen Protonen, die dem Metallion am nächsten sind, die größte Spindichte und damit auch die größte Kern-Elektronen-Kopplung. Signale der metallnahen Protonen sind deshalb in der Regel stärker verbreitert und besitzen die größte Verschiebung relativ zum entsprechenden Proton des freien Liganden. Da die Relaxationszeiten der Protonen meistens in derselben Größenordnung liegen, können die Flächen der Signale ebenfalls zur Interpretation herangezogen werden.
Die Komplexe $CoX_2(P(Ph)_3)_2$ mit X = Br, J wurden schon vor einiger Zeit untersucht (63). Die aufgrund der Verschiebung ermittelten Spindichten verteilen sich wie folgt auf den Liganden:



\+ positive Spindichte
\- negative Spindichte

Für einen Liganden, bei dem der aromatische Ring ein Atom weiter entfernt ist wie z. B. beim Phenylisonitril ist das Vorzeichen der Spindichte an den entsprechenden Positionen gerade umgekehrt (64):



Dieselben Verhältnisse wie beim Isonitrilliganden sollten deshalb auch bei einem Triphenylphosphanoxidliganden anzutreffen sein:

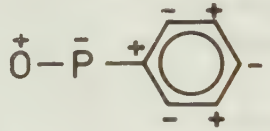


Abb. 39 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $OP(Ph)_3$ in $CDCl_3$, Standard TMS

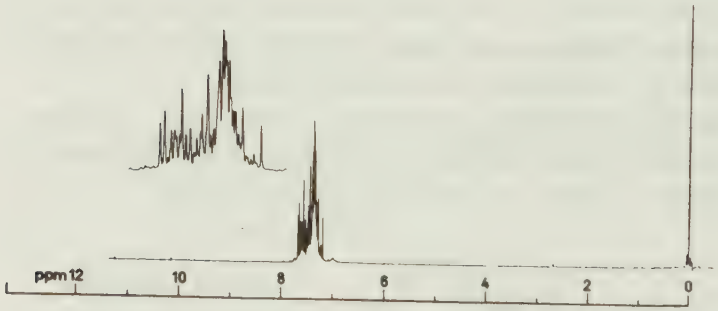
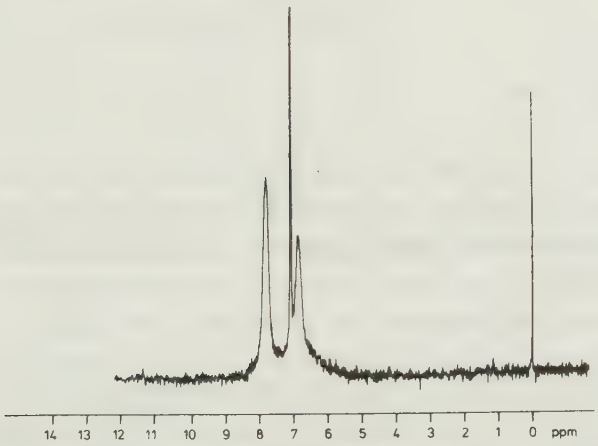


Abb. 40 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoCl_2(OP(Ph)_3)_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard TMS



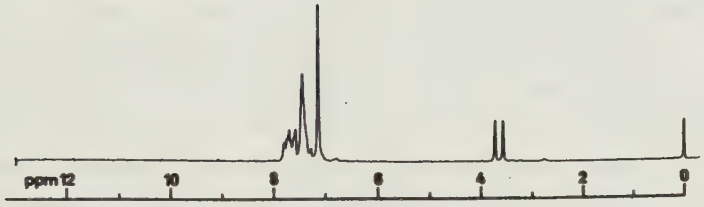
Im Gegensatz zum Triphenylphosphan, das nur ein Dublett im Flächenverhältnis von 1,5 besitzt und somit die Zuordnung der einzelnen Ringprotonen sehr vereinfacht, ist dies hinsichtlich der Ringprotonen des Triphenylphosphanoxids wegen der unübersichtlichen P-H-Kopplung mit allen Ringprotonen nicht möglich. Deshalb ist keine genaue Angabe über die Verschiebung relativ zu dem entsprechenden Ringproton des freien Liganden möglich. Der Vergleich der beiden Spektren zeigt jedoch, daß das komplizierte Multiplett des $OP(Ph)_3$ im Komplex zu einem Dublett mit einem Flächenverhältnis von ca. 1,5 wird. Anhand der vorne erwähnten Regeln und dem Vergleich mit $CoX_2(P(Ph)_3)_2$ können diese Signale wie folgt zugeordnet werden:

ppm[x)]	Zuordnung
7,02	meta-Protonen
7,96	ortho- und para-Protonen

x) relativ zu TMS

Relativ zum Schwerpunkt der Signale des freien Liganden, der bei 7,3 ppm liegt, sind die m-Protonen hochfeld- und die o-, p-Protonen tieffeldverschoben. Dies ist gerade umgekehrt wie bei $CoX_2(P(Ph)_3)_2$ und weist darauf hin, daß die Erwartungen hinsichtlich des Vorzeichens der Spindichte richtig sind. Außerdem liegen die Verschiebungen relativ zum Schwerpunkt gesehen unterhalb von 1 ppm, während sie sich hingegen bei $CoX_2(P(Ph)_3)_2$ in der Größenordnung von 10 ppm bewegen. Dieser Unterschied deutet auf eine wesentlich kleinere Hyperfeinwechselwirkungskonstante hin, wie das auch der Fall bei den Kobaltkomplexen mit Phenylisonitrilliganden ist. Der Effekt ist darauf zurückzuführen, daß die aromatischen Protonen ein Atom weiter vom Metallion entfernt sind als beim $P(Ph)_3$.
Bei dem Benzyldiphenylphosphanoxidliganden $Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$ ist ein wesentlich komplizierteres Verhalten zu erwarten, da die Benzylringprotonen infolge der dazwischenliegenden CH_2-Gruppe eine andere Spindichte als die Phenylringprotonen besitzen sollten.

Abb. 41 ^{1}H-FT-Spektrum von Ph-CH_2-P(O)(Ph)$_2$ in $CDCl_3$, Standard TMS



Während die Phenylringprotonen wie beim OP(Ph)$_3$ wegen der unübersichtlichen Kopplung nicht zugeordnet werden können, ist dies jedoch bei den Benzylprotonen möglich. Sie absorbieren bei 3,65 ppm relativ zu TMS mit einer P-H-Kopplungskonstanten von 13,5 Hz.

In Abb. 42, 43, 44 sind die Spektren von CoX_2(Ph-CH_2-P(O)(Ph)$_2$)$_2$ mit X = Cl, Br, J wiedergegeben.

Abb. 42 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoCl_2$(Ph-CH_2-P(O)(Ph)$_2$)$_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard $CHCl_3$

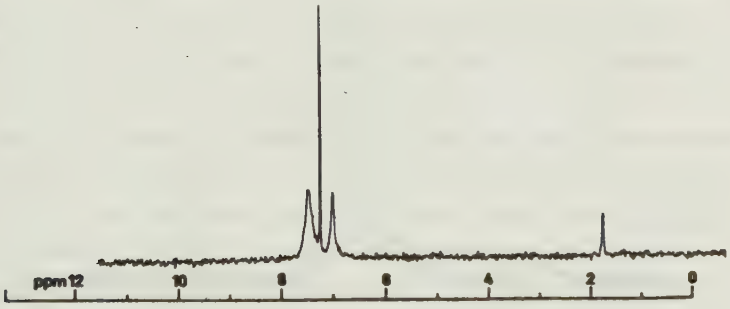


Abb. 43 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard $CHCl_3$

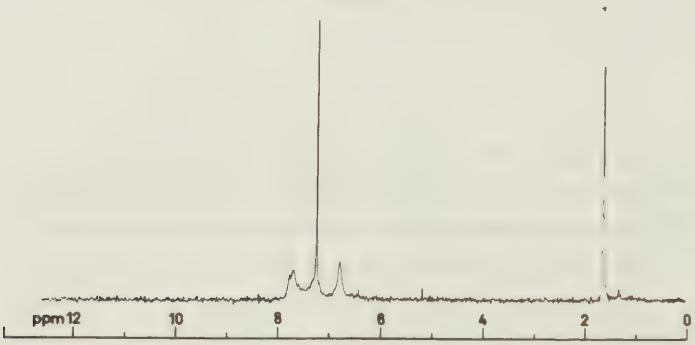
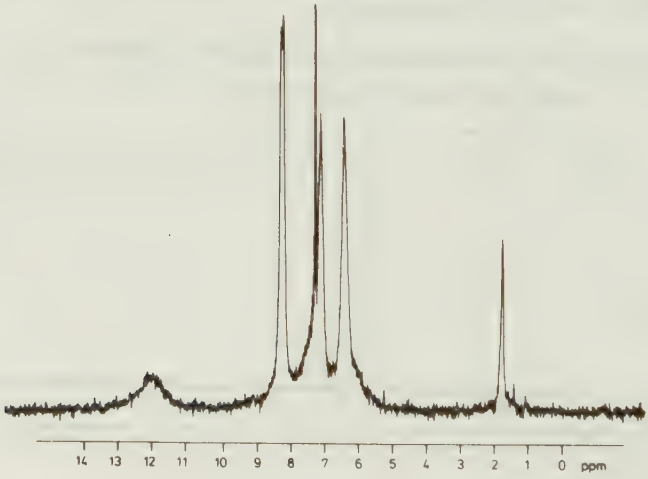


Abb. 44 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard $CHCl_3$



Im Vergleich zum freien Liganden ändern sich die Spektren erheblich. Untereinander unterscheiden sie sich in der Anzahl der Ringprotonensignale und in den Verschiebungen. Im Gegensatz zum freien Liganden ist die P-H-Kopplung aufgehoben. Hinsichtlich der Zuordnung der Phenylringprotonen könnte man bei dem Komplex $CoCl_2(Ph—CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ leicht verleitet werden, dieselbe Interpretation wie beim $CoCl_2(OP(Ph)_3)_2$ vorzunehmen, da dieselbe Anzahl von Signalen und dieselben Intensitätsverhältnisse vorliegen. Jedoch ist für die Benzylringprotonen eine andere Verschiebung zu erwarten, so daß dasselbe Aussehen des Spektrums verglichen mit dem von $CoCl_2(OP(Ph)_3)_2$ nur durch das zufällige Zusammenfallen verschiedener Protonensorten hervorgerufen werden kann. Diese Annahme wird gestützt durch das Anwachsen der Anzahl der Signale vom $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ über den Br-Komplex zum $CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$. Temperaturabhängige Spektren könnten hier wesentlich zur Aufklärung beitragen.

Problematisch ist ferner die Auswertung der Flächenverhältnisse der einzelnen Signale. Wie das Verhältnis der Signale der CH_2-Gruppe zu den Phenylringprotonensignalen beim $CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Abb. 43) besonders deutlich zeigt, sind die Relaxationszeiten der Phenylringprotonen von anderer Größenordnung als die der Benzylprotonen. Die CH_2-Protonenfläche als Maß für die Zuordnung der Phenylringprotonen zu benutzen, ist deshalb nicht möglich. Da außerdem nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Relaxationszeiten der Phenylringprotonen der Benzylgruppe verschieden von denen der übrigen Phenylringprotonen sind, ist eine Zuordnung über die Flächenverhältnisse der Phenylprotonen untereinander nicht sinnvoll. Wenn man zudem noch in Rechnung stellt, daß die Spindichte außer über den π-Bindungsmechanismus und die Pseudokontaktwechselwirdkung noch über den σ-Bindungsmechanismus übertragen werden kann, ist eine Zuordnung der Phenylprotonen dieser

drei Komplexe ohne zusätzliche Informationen, die man z.B. durch Zusatz von überschüssigem Liganden und Aufnahme temperaturabhängiger Spektren gewinnen kann, nicht ratsam.
Sicher zugeordnet werden kann mit Hilfe dieser Spektren nur die CH_2-Gruppe. In Tab. 13 sind die Hochfeldverschiebungen der Benzylprotonen der drei Komplexe relativ zur CH_2-Gruppe des freien Liganden zusammen mit den effektiven magnetischen Momenten zusammengestellt.

Tab. 13

Verbindung	Δ_{CH_2} (ppm)	μ_{eff} (B.M.)
$CoCl_2(PH\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	1,99	4,82
$CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	2,09	4,70
$CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	2,00	4,80

$$\Delta_{CH_2} = \delta_{Lig.} - \delta_{Kompl.}$$

Die Hochfeldverschiebungen zeigen denselben Gang wie die magnetischen Momente. Sie unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich voneinander.
In Abb. 45, 46 und 47 sind die ^{1}H-NMR-Spektren der polymeren Kobaltkomplexe $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1, Tab. 10), $CoBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 2, Tab. 10) und $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 3, Tab. 10) dargestellt. Die zugehörigen Spektren der freien Liganden zeigen die Abbildungen 14 und 11.

Abb. 45 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard $CHCl_3$

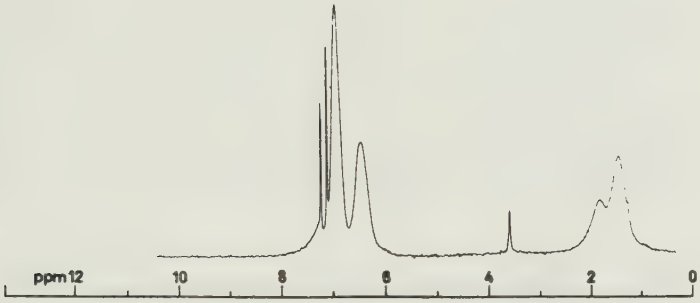


Abb. 46 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard $CHCl_3$

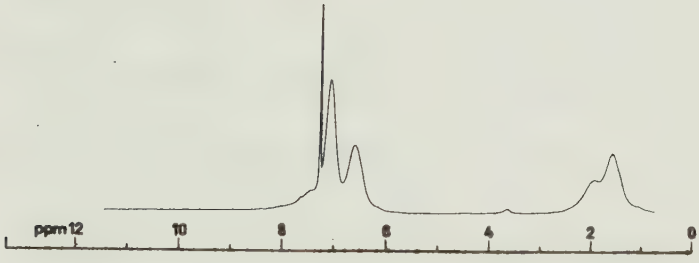
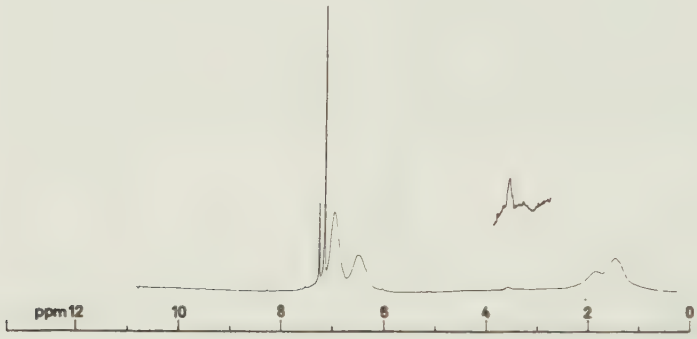


Abb. 47 ^{1}H-FT-NMR-Spektrum von $CoCl_2(PS\text{-}CH_2P(Ph)_2)_2$ in $CDCl_3$ bei Z.T., Standard $CHCl_3$



Die Phenylprotonen der Phosphan- und Phosphanoxidgruppen werden durch die Phenylprotonen des Polystyrols zum größten Teil verdeckt. Die P-H-Kopplung der CH_2-Gruppe des polymeren Phosphanoxidliganden bricht durch die Komplexbildung (Abb. 45, 46) zusammen und erscheint nur noch als Singulett. Während bei dem polymeren Komplex 1 noch eine schwache Tieffeldverschiebung von Δ = -0,1 ppm (bei unveränderten anderen Signalen) zu verzeichnen ist, bleibt die entsprechende Bande beim polymeren Komplex 2 in ihrer Lage ebenso wie alle anderen Signale der Methin-, Methylen- und Phenylprotonen des polymeren Trägers konstant. Der Komplex 1 zeigt zudem, verglichen mit Komplex 2, ein ungewöhnlich hohes und spitzes CH_2-Signal, was auf verschiedene Relaxationszeiten hinweist. Beim Komplex 3 ist eine Tieffeldverschiebung der Benzylprotonen von Δ = - 0,2 ppm zu

beobachten (bei konstanten anderen Signalen). Diese geringen Verschiebungen und ihr negatives Vorzeichen sind recht überraschend, wenn man sie mit den niedermolekularen Komplexen der Abb. 42 - 44 vergleicht, jedoch damit zu erklären, daß in den polymeren Komplexen Chelate vorliegen und außerdem die Polyäthylenkette des Polystyrols aufgrund ihres induktiven Effekts auf die Benzylgruppe einwirken kann. Tatsächlich zeigen Ni-II-Komplexe mit Phosphanchelatliganden (65) umgekehrtes Verhalten hinsichtlich der Verschiebung ihrer Signale verglichen mit einzähnigen Liganden.

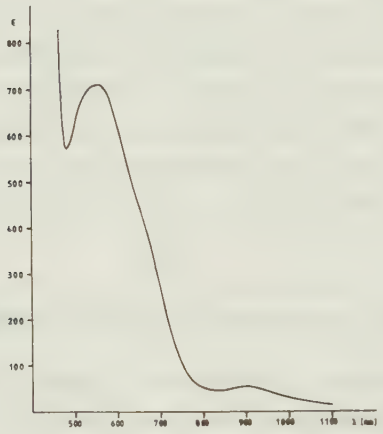
2.2.5. Polymerer Nickelkomplex $NiBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$

Zwischen Nickelkomplexen der Bauart $NiX_2(PR(Ph)_2)_2$ besteht normalerweise ein Gleichgewicht zwischen tetraedrischer und planarer Koordination (66):

tetraedrischer Komplex (S = 1) $\rightleftharpoons$ planarer Komplex (S = 0)

Tatsächlich ist von dem entsprechenden niedermolekularen Komplex $NiBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ sowohl die grüne, tetraedrische als auch die rote, trans-planare Verbindung bekannt (67, 68). In Lösung liegt jedoch vorwiegend die tetraedrische Form vor. Dasselbe ist auch bei dem polymeren Komplex 7 (Tab. 10) $NiBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ zu erwarten.
In Abb. 48 ist das Elektronenspektrum dieser Verbindung dargestellt.

Abb. 48 Elektronenspektrum von $NiBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ in Benzol



Die Bande bei 552 nm ist dem tetraedrischen Übergang ν_3 ($^3T_1(F) \longrightarrow {}^3T_1(P)$ zuzuordnen (66, 69). Die Bande bei 906 nm entspricht dem tetraedrischen ν_2-Übergang ($^3T_1(F) \longrightarrow {}^3A_2(F)$). Die für die planare Koordination erwartete Absorption (vermutlich $^1A_g \longrightarrow {}^1B_{1g}$) überlagert unglücklicherweise die ν_3-Bande, so daß auf ein Vorhandensein des planaren Komplexes nicht geschlossen werden kann.

Mittels IR sind aufgrund des kleinen Nickelgehalts und der zu geringen Extinktion der NiBr-Schwingung die Nickel-Halogen-Schwingungen nicht wie bei den entsprechenden polymeren Kobaltkomplexen nachweisbar.

2.2.6. Eisenkomplex am polymeren Träger

Wie vorne schon gezeigt wurde, ist die Verhinderung der intermolekularen Quervernetzung über das Metall nur möglich, wenn zur Komplexbildung nur ein Phosphanligand des Polymers benötigt wird. Niedermolekulare Komplexe mit nur einem einzähnigen Phosphanliganden sind deshalb besonders für eine Knüpfung an lösliche polymere Träger geeignet.

Ein Komplex, der diese Bedingung erfüllt, ist die schon lange bekannte Verbindung $CpFe(CO)BrP(Ph)_3$ (70). Sie wird durch Umsetzung von $CpFe(CO)_2Br$ mit $P(Ph)_3$ hergestellt. Die ionische Form $CpFe(CO)_2BrP(Ph)_3$ wird bei dieser Synthese nicht beobachtet. Wird anstelle des Br- der J-Ligand verwendet, so entstehen beide Komplexe (70).

In derselben Weise kann der polymere Komplex durch Umsetzung von $CpFe(CO)_2Br$ mit $PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2$ synthetisiert werden. Da die im Überschuß eingesetzte niedermolekulare Komponente im verwendeten Lösungsmittel (Benzol) löslich ist, muß der nicht umgesetzte Anteil durch Ultrafiltration entfernt werden.

Abb. 49 IR-Spektrum des polymeren Eisenkomplexes der Abb. 50

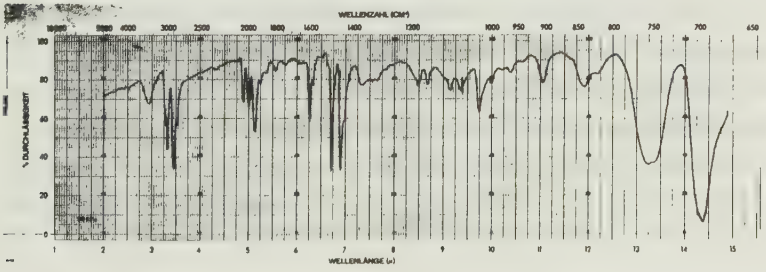


Abb. 50

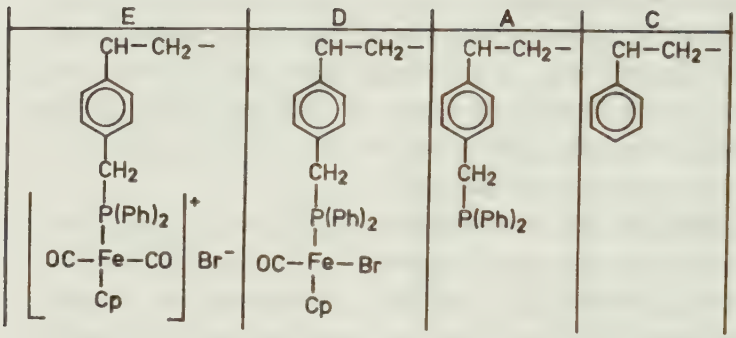


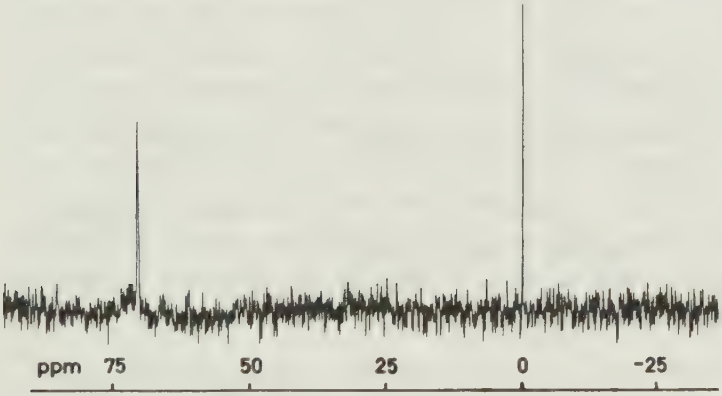
Abb. 49 zeigt das IR-Spektrum des auf diese Weise hergestellten polymeren, löslichen Komplexes. Die beiden CO-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindung $CpFe(CO)_2Br$, die bei 2049 und 1995 cm^{-1} liegen, sind durch die CO-Valenzschwingungen der ionischen Komponente E (Abb. 50) bei 2045 und 2000 cm^{-1} ersetzt. Die Bande bei 1947 cm^{-1} ist der CO-Valenzschwingung des Grundbausteins D zuzuordnen. Im Polymer liegen also beide Komplextypen nebeneinander vor. Außerdem läßt sich anhand des IR-Spektrums durch Vergleich der Flächen der CO-Valenzschwingungen ermitteln, daß ca. 50 % der Bausteine in der Form D vorkommen.

Für den Komplexierungsgrad erhält man die Gl. 23, die in ähnlicher Weise wie Gl. 19 abgeleitet wird:

$$K = \frac{100\ AG_P\ Y_{Fe}}{AG_{Fe}\ Y'_P} \qquad \text{Gl. 23}$$

Mit den Elementaranalysedaten Y_{Fe} = 1,8 %, Y'_P = 1,1 %, Y_P = 1,2 %, Y_{Br} = 2,6 % erhält man einen Komplexierungsgrad von ca. 91 %, d.h. ca. 9 % aller Phosphangruppen komplexieren nicht. Das Molzahlverhältnis n_{Fe}/n'_{Br} von 0,99 entspricht dem theoretischen Soll von 1.

Abb. 51 ^{31}P-FT-NMR-Spektrum des polymeren Eisenkomplexes der Abb. 50 in $CHCl_3$, Standard H_3PO_4



Durch die Komplexierung tritt eine Tieffeldverschiebung der ^{31}P-Resonanz relativ zum freien Liganden von 80 ppm auf. Eine Unterscheidung der beiden Bausteingruppen D und E ist nicht zu beobachten, da nur ein Signal auftritt. Die Resonanz der nicht-komplexierten Phosphangruppen geht im Signalrauschen unter. Die Fe-Br-Valenzschwingung des Grundbausteins D ist im fernen IR bei 295 cm^{-1} zu beobachten.

3. Hydroformylierung

Kohlenmonoxid nimmt sei ca. 50 Jahren eine zentrale Stellung als Synthesekomponente für die chemische Industrie ein. Seine Vorzugsstellung gründet sich auf seinen niedrigen Preis und seine hohe Reaktivität, die durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen in niedrigen Wertigkeitsstufen gesteigert und in die verschiedensten Richtungen gelenkt werden kann. Die Zahl der Synthesen, bei denen CO über Metallcarbonyle als Zwischenprodukte in organische Verbindungen eingeführt wird, ist sehr groß. Einen Überblick darüber vermitteln zahlreiche Übersichtsartikel und Monographien (71 - 76). Viele dieser Synthesen verlaufen jedoch bezüglich des Metallcarbonyls stöchiometrisch. Eine zentrale Stellung nimmt die im Jahre 1938 von Roelen (77) entdeckte Oxo-Synthese, auch Hydroformylierung genannt, ein. Er erkannte, daß sich ein 1:1-Gemisch von CO + H_2 in Gegenwart von Kobalt-Katalysatoren unter Druck bei Temperaturen oberhalb von 100 °C derart an Olefine addieren läßt, daß die um ein Kohlenstoffatom reicheren Aldehyde entstehen:

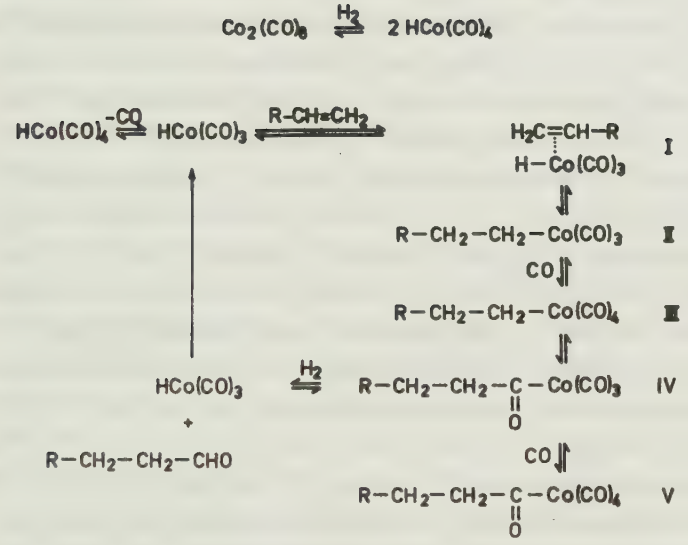
$$R\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO + R\text{-}\underset{CH_3}{CH}\text{-}CHO$$

Diese Reaktion erlangte in wenigen Jahren große technische Bedeutung als vielseitige Methode zur industriellen Funktionalisierung von Olefinen.

Der Reaktionsmechanismus gilt in den wesentlichsten Schritten als geklärt, was hauptsächlich ein Verdienst von Heck und Breslow ist (75, 78 - 80).

Der Reaktionszyklus geht von $Co_2(CO)_8$ als Prokatalysator aus, das entweder in reiner Form dem Reaktionsgemisch zugesetzt oder aber aus anderen Kobaltverbindungen bzw. aus metallischem Kobalt unter CO-Druck gebildet wird. Dieses Carbonyl reagiert mit Wasserstoff unter Bildung von Hydridotetracarbonylkobalt $HCo(CO)_4$:

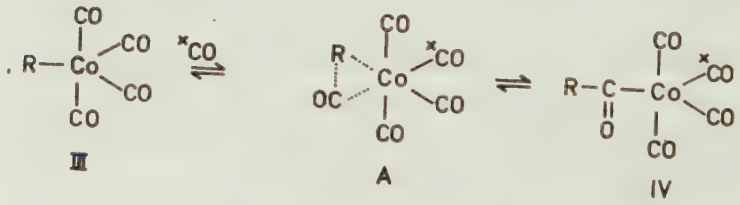
Abb. 52



Die folgenden Reaktionsschritte bestehen formal in einer Addition von $HCo(CO)_4$ an die Doppelbindung des Olefins, ein Vorgang, der als stöchiometrische Reaktion bereits unter sehr milden Bedingungen abläuft. Da sich $HCo(CO)_4$ in wässriger Lösung wie eine starke Säure verhält, könnte man annehmen, daß es sich bei dieser Reaktion um eine elektrophile Addition an die Doppelbindung handelt, die der Regel von Markownikoff folgt. Dagegen wird jedoch die Co-H-Bindung unter katalytischen Bedingungen vorwiegend in umgekehrter Richtung addiert.

Auch stereochemisch unterscheidet sich die Hydrokobaltierung (II) von typischen elektrophilen Additionen. Während bei der elektrophilen Addition trans-Addition beobachtet wird, verläuft die Hydrokobaltierung als cis-Addition. Schließlich weist die Hemmung dieses Reaktionsschrittes durch einen Anstieg des CO-Partialdruckes darauf hin, daß nicht $HCo(CO)_4$, sondern ein um ein CO-Molekül ärmerer Komplex, das $HCo(CO)_3$, das aktive Agens darstellt. In einer solchen koordinativ ungesättigten Verbindung sollte die Fähigkeit zur π-Koordination mit dem Olefin stark erhöht sein. Deshalb kann man annehmen, daß die Hydrokobaltierung über einen π-Komplex (I) erfolgt. Somit fügt sich die Bildung des Alkyl-Kobaltcarbonylkomplexes (II) in das allgemeine Schema ein, das bei Einschubreaktionen π-koordinierter Olefine in Metallhydridbindungen zu beobachten ist (81). Für die Richtung dieser Einschubreaktion sind wahrscheinlich elektronische und sterische Faktoren verantwortlich.

Ein weiterer wichtiger Schritt stellt die Einschiebung von CO in die Alkylkobaltbindung dar, wobei ein Acylkobaltcarbonyl (IV) gebildet wird. Die Umwandlung von II in IV wird durch den Eintritt eines neuen CO-Liganden (III) unterstützt. Dieses neu hinzukommende CO-Molekül schiebt sich nicht in die Co-R-Bindung ein, sondern wird an das Metall gebunden. Wahrscheinlich läuft die Alkyl-Acyl-Umlagerung über einen zyklischen Übergangszustand A, in dem die Acylgruppe bereits vorgebildet ist.



Je nachdem, ob bei der Umlagerung der Alkylrest oder der reagierende CO-Ligand an seinem Platz verbleibt, kann man die Reaktion formal als cis-Einschub des CO-Liganden in die Co-Alkyl-Bindung oder als cis-Wanderung des Alkylrestes zum C-Atom des reagierenden CO auffassen. Zwar deuten experimentelle Ergebnisse an Acylmanganphosphancarbonylen auf eine cis-Alkylwanderung hin, doch muß dasselbe jedoch beim Kobalt nicht unbedingt zutreffen, so daß man diesen Reaktionsschritt weiter als CO-Einschub bezeichnen kann.

Im letzten Schritt wird der Acylkobaltkomplex (IV) hydrogenolytisch unter Bildung des Aldehyds gespalten. Diese Spaltung kann sowohl durch molekularen Wasserstoff als auch durch $HCo(CO)_4$ erfolgen. Unter katalytischen Bedingungen wird wahrscheinlich der erste Weg bevorzugt, während bei der stöchiometrischen Umsetzung von Olefinen mit $HCo(CO)_4$ Aldehyde auf dem zweiten Weg gebildet werden.

Anhand des katalytischen Zyklus (Abb.52) erkennt man, daß mehrere Schritte an koordinativ ungesättigte Zwischenstufen gebunden sind, deren stationäre Konzentration durch steigenden CO-Partialdruck vermindert wird. Dies entspricht auch dem beobachteten Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d\,(\text{Olefin})}{dt} = \frac{d(\text{Aldehyd})}{dt} = k \cdot \text{Olefin} \cdot Co \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO}^{-1}$$

Die Geschwindigkeit ist unabhängig vom Gesamtdruck, wenn das CO/H_2-Verhältnis 1 ist. Bei niedrigem CO-Partialdruck gilt das Gesetz jedoch nicht mehr, da der Zerfall des Katalysators eine erhebliche Rolle spielt.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß nach Ansicht von Pino (76) der Mechanismus der Oxo-Reaktion noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist. Zweifel bestehen hinsichtlich der katalytisch aktiven Zwischenstufe, die mit dem Olefin reagiert und des Einflusses, den der CO-Partialdruck ausübt. Deshalb nimmt er an, daß mehrere katalytisch aktive Spezies vorhanden sind, die in ähnlicher Weise reagieren.

Bei der Hydroformylierung von endständigen Olefinen entstehen nicht nur lineare, sondern auch verzweigte Aldehyde, die durch Anti-Markownikoff-Addition und Isomerisierung der endständigen Doppelbindung verursacht werden. Technisch erwünscht sind im allgemeinen nur die unverzweigten Produkte. Daneben ist die Hydroformylierung noch von Neben- und Folgereaktionen begleitet. So können die Olefine und Aldehyde durch den Katalysator hydriert werden. Die Olefinhydrierung spielt normalerweise bei linearen Olefinen eine ganz untergeordnete Rolle, kann jedoch bei verzweigten oder konjugiert-ungesättigten Olefinen stärker in Erscheinung treten. Die Hydrierung der Aldehyde zu Alkoholen wird vor allem bei Temperaturen größer als 150 ^{o}C beobachtet. Außerdem entstehen durch Selbstkondensation der Aldehyde in geringerem Ausmaße Aldolkondensationsprodukte, sogenannte Dicköle.

Bisher wurde nur vereinzelt berichtet, daß schon sehr geringe Mengen Sauerstoff (unter 1 Vol %) im Synthesegas die Hydroformylierung sehr stark hemmen können (82). Daß diese Tatsache in der Literatur von anderen Autoren völlig verschwiegen wird, ist mit großer Verwunderung zu registrieren, da kinetische Messungen durch diesen Effekt erheblich beeinflußt werden können und somit Vergleiche der Ergebnisse verschiedener oder vielleicht sogar derselben Autoren mit Vorsicht anzustellen sind. Vielleicht ist

dieser Einfluß mit ein Grund, warum in der Literatur sich widersprechende Ergebnisse vorkommen. Wie die Erfahrung zeigt, können auch noch andere Verbindungen wie z. B. Mercaptane oder H_2S den Kobalt-Katalysator vergiften. Wahrscheinlich sind bisher noch nicht alle Kontaktgifte bekannt. Man ersieht daraus, wie schwer es ist, bei katalytischen Reaktionen exakte Werte zu erhalten, da diese Hemmungseffekte einen erheblichen systematischen Fehler verursachen können.

Normalerweise werden bei der Oxo-Synthese mehr n- als iso-Produkte gebildet. Einen günstigen Einfluß auf die n-Selektivität erreicht man durch eine Erhöhung des CO-Partialdruckes, eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur und in etwas kleinerem Umfang durch Wahl geeigneter Lösungsmittel. Jedoch erniedrigen diese Faktoren im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit, weshalb sie technisch nur sehr begrenzt genutzt werden können.

Bei den olefinischen Kohlenwasserstoffen nimmt wohl aus sterischen Gründen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Substitutionsgrad der Doppelbindung und steigender Verzweigung der Alkylreste ab. Lineare α-Olefine reagieren also besser als lineare Olefine mit interner Doppelbindung und diese wiederum rascher als solche mit verzweigter Doppelbindung. Die Verhältnisse ähneln also fast völlig vielen anderen koordinationschemisch katalysierten Prozessen.

Eine interessante Katalysatormodifikation besteht darin, einen CO-Liganden durch ein Phosphan, Arsan oder Phosphit zu ersetzen (83-91). Der Austausch eines CO durch ein Phosphan vermag den Kobaltkatalysator zu stabilisieren, so daß bei niedrigerem Druck gearbeitet werden kann, ohne daß Zersetzung des Katalysators eintritt. Als aktive Katalysatorspezies wird der Komplex $HCo(CO)_3\ PR_3$

angenommen. Wegen seiner größeren thermischen Stabilität ist der phosphanmodifizierte Katalysator bis zu 100mal weniger reaktiv als $HCo(CO)_4$. Allerdings kann durch Phosphanzusatz die n-Selektivität etwas erhöht werden. Vermutlich beeinflussen diese Liganden die Selektivität sowohl durch einen elektronischen Faktor, indem der Hydridcharakter der Co-H-Bindung zunimmt, als auch durch einen sterischen Faktor, der die Ausbildung der Zwischenstufen für die verzweigten Aldehyde weniger begünstigt.

Im Prinzip gilt auch bei den modifizierten Katalysatoren das Reaktionsschema der Abbildung 52 mit den dort dargestellten Zwischenstufen, in denen nur ein CO durch einen Phosphanliganden zu substitutieren ist .

Bei der phosphanmodifizierten Katalyse ist zu beobachten, daß die n-Selektivität von zwei Ausnahmen abgesehen ($P(Ph)_3$ und H_5C_2-$P(Ph)_2$) nicht wesentlich von der Basizität der Phosphane abhängt (90). Die Hydroformylierungsgeschwindigkeit nimmt jedoch dagegen in stärkerem Maße mit steigender Ligandenbasizität ab. In der Regel sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Phosphanzusatz ab. Hinsichtlich der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch verschiedene Phosphane verursacht wird, existieren jedoch in der Literatur widersprüchliche Ansichten. So berichten Slaugh und Mullineaux (83), das $P(Ph)_3$ sei weniger aktiv als das PBu_3 modifizierte System (Bu = n-Butyl), während dagegen Tucci (90) genau das Gegenteil beschreibt.

Für die mit steigendem Ligandenzusatz abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit wird folgendes Gleichgewicht verantwortlich gemacht:

$$HCo(CO)_3L + CO \rightleftharpoons HCo(CO)_4 + L$$

Mit basischeren Liganden (L) liegt das Gleichgewicht mehr auf der linken Seite, während es mit weniger basischen mehr zur rechten verschoben ist. Da $HCo(CO)_4$ der aktivere Katalysator ist, ist das eben beschriebene Verhalten leicht zu verstehen. Die höhere n-Selektivität kommt nur dann zustande, wenn die Basizität von L oder die Phosphankonzentration groß genug ist, um das Gleichgewicht weit genug nach links zu verschieben. Die relativ niedrigere Selektivität bei Zusatz von $P(Ph)_3$ im Verhältnis Co/L = 1 als Ligand liegt daran, daß mehr $HCo(CO)_4$ vorliegt, das weniger selektiv ist.

Im Gegensatz zu $HCo(CO)_4$, dessen Selektivität vom H_2/CO-Verhältnis abhängt, wird sie beim phosphanmodifizierten Katalysator nicht beeinflußt, wenn der Partialdruck des CO erhöht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt praktisch konstant, solange das H_2/CO-Verhältnis nicht unter 1 absinkt. Erst dann vermindert sich der Umsatz. Zur Erklärung dieser Beobachtung nimmt man an, daß beim nicht modifizierten Katalysator die Hydrogenolyse des Acylkobaltcarbonyls der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, während bei dem modifizierten System die Koordination des Olefins und/oder die Alkylbildung die Geschwindigkeit diktiert. Weiterhin ist charakteristisch für das modifizierte System, daß in höherem Ausmaß Aldehyde zu Alkoholen hydriert werden. Je größer der Partialdruck des Wasserstoffs gemacht wird, um so mehr hydrierte Produkte werden gebildet. Außerdem steigt der Alkoholgehalt mit zunehmender Basizität des Liganden an. Alkane

entstehen jedoch nicht in erhöhtem Umfang.
Die Katalysatorkonzentration hat keinen Einfluß auf die Verteilung der Isomere, wirkt sich jedoch auf die Reaktionsgeschwindigkeit und das Aldehyd-Alkohol-Verhältnis aus. Polare Lösungsmittel wie z. B. DMF können die Reduktion zu den Alkoholen inhibieren.

Neben Kobalt katalysieren auch einige seiner Nachbarelemente, z. B. Mn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd und Ir in Form ihrer Carbonyle oder anderer carbonylbildender Verbindungen die Hydroformylierung. Außer für Rh liegen die Aktivitäten und die Aldehydselektivitäten in der Regel unter denjenigen des $Co_2(CO)_8$. Besonders günstig liegen die Verhältnisse bei Rhodiumkomplexen, z. B. dem $RhH(CO)(P(Ph)_3)_3$, der in seiner Aktivität das $Co_2(CO)_8$ bis zu 4 Zehnerpotenzen übertreffen kann. Diese hohe Reaktivität gestattet es, Hydroformylierungen bereits bei Normaldruck und Raumtemperatur durchzuführen (92). Außerdem ist eine deutlich erhöhte n-Selektivität zu verzeichnen.

Bevor eigene Ergebnisse diskutiert werden, müssen noch einige Bemerkungen darüber gemacht werden, auf welche Weise sie ermittelt wurden. Als Druckgefäß wurde ein 0,5 l Edelstahlautoklav der Firma Berghof mit Tefloneinsatz verwendet. Da bekanntlich Teflon sehr viel Sauerstoff binden kann, ist sehr häufiges Sekurieren erforderlich, um möglichst den gesamten Sauerstoff gegen das Schutzgas auszutauschen. Der Autoklav wurde nach dem Sekurieren unter fließendem Schutzgas mit der fertig gemischten Reaktionslösung mittels Spritzen beschickt. Das H_2/CO-Gemisch im Verhältnis 1 wurde von der BASF in Druckflaschen zur Verfügung gestellt. Über eine druckfeste Leitung zwischen dem Autoklaven

und der Gasflasche wurde das Gasgemisch in den Autoklaven gepreßt. Eine Reinigung des Hydroformylierungsgemisches von vorhandenem Sauerstoff konnte aus technischen Gründen nicht erfolgen, da das Gas bei Normaldruck hätte gereinigt und anschließend mittels eines Kompressors auf den Autoklaven aufgepreßt werden müssen. Das Druckgefäß wurde in ein Ölbad mit der gewünschten Temperatur gestellt, wobei die Temperatur nicht innerhalb des Autoklaven gemessen werden konnte, weil dieser nicht mit einer entsprechenden Vorrichtung ausgestattet war. Die Temperaturangaben beziehen sich also auf die Ölbadtemperatur, die mit einer über ein Kontaktthermometer geregelten Heizplatte konstant gehalten wurde. Die Lösung im Autoklaven wurde mit einem Magnetkern gerührt.
Umsatzkurven zu bestimmen, indem Teilmengen aus dem unter Druck stehenden Autoklaven für analytische Zwecke nach jeweils gleichen Zeitintervallen entnommen werden, war nicht möglich, da das Druckgefäß dafür nicht ausgerüstet war. Der Autoklav ist also für umfassende katalytische Messungen zu primitiv ausgestattet. Die andere Methode, um den Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit zu erhalten, besteht darin, gleiche Ansätze nacheinander nach verschiedenen Zeitabschnitten abzubrechen und zu analysieren. Bei einer größeren Anzahl von Autoklaven sind gleiche Bedingungen bei diesem Vorgehen durch Ansetzen einer größeren Menge Reaktionslösung und deren Aufteilung auf die verschiedenen Druckbehälter annähernd möglich. Da hier jedoch nur ein Autoklav zur Verfügung stand, hätte die Vorratslösung jeweils längere Zeit für den nächsten Einsatz aufbewahrt werden müssen. Durch Sauerstoffdiffusion in den Vorratsbehälter würden die Bedingungen sich jedoch ändern, so daß die einzelnen Punkte der Umsatzkurve mit erheblichen Fehlern behaftet wären, da wie schon berichtet der Sauerstoffgehalt einen sehr starken Einfluß auf die Katalyse ausübt.

Zur Bestimmung der einzelnen Punkte einer Umsatzkurve ohne Vorratslösung zu arbeiten, d. h. also die gleiche Mischung für die nächste Messung jeweils neu anzusetzen, gewährleistet jedoch auch keine konstanten Bedingungen, weil bei dieser Methode ein Arbeiten mit exakt gleicher Sauerstoffkonzentration mit Hilfe der hier benutzten Schlencktechnik nicht möglich ist. Verschiedene Ansätze können deshalb unterschiedlichen Sauerstoffgehalt besitzen, der je nach der Güte der verwendeten Geräte und der eigenen Experimentierweise mehr oder weniger groß sein kann. Eine Umsatzkurve, die nach dieser Methode bestimmt würde, wäre von dem erheblichen Zeitaufwand einmal abgesehen viel zu ungenau. Die Kurve könnte nur mehr oder weniger willkürlich durch die einzelnen Punkte gezogen werden.

Bei der ersten Methode (Entnahme von Teilmengen nach bestimmten Zeiten) ist natürlich auch eine Beeinflussung durch den Sauerstoffgehalt zu erwarten. Da er jedoch während der Messung der einzelnen Kurvenpunkte konstant ist, wirkt er sich auf die Umsatzkurve nur als Verschiebung dieser Kurve gegenüber einer aus, die durch Wiederholung des Versuchs mit anderer Sauerstoffkonzentration entstanden ist. Eine charakteristische Kurvenform ist deshalb nach dieser Methode besser zu erkennen, weil die einzelnen Punkte keine so große Streuung aufweisen. Da nach dieser Methode, wie schon erwähnt, aufgrund der Ausstattung des Autoklaven nicht gemessen werden konnte, mußte die Bestimmung der Umsatzkurven verschiedener Prokatalysatoren unterbleiben. Deshalb wurde nur der Umsatz nach einer für alle Ansätze gleichen Zeit gemessen.

Ein Vergleich der so ermittelten Werte ist jedoch nur unter gewissen Voraussetzungen möglich. So muß immer mit dem Synthesegas einer Charge gearbeitet werden. Verschiedene Gaslieferungen der BASF wirkten sich sehr stark auf die Umsatzgeschwindigkeit aus.

Mit einer Gaslieferung funktionierten keine katalytischen Umsetzungen mehr. Dies zeigt, daß selbst in technisch so hochentwickelten Betrieben wie der BASF der Sauerstoffgehalt des Synthesegases nicht konstant gehalten werden kann oder daß beim Aufpressen auf die Gasflaschen nicht sorgfältig genug gearbeitet wurde.
Selbst wenn mit der Gasmischung einer Charge gearbeitet wird, sind naturgemäß noch mehr oder weniger starke Abweichungen von den wahren Werten vorhanden (systematische Fehler), wenn man sie mit denen vergleichen könnte, die mit völlig sauerstofffreien Gasen erzielt würden. Dies ist jedoch in der Praxis mit bescheidenen Mitteln nicht zu realisieren. Aus all diesen Gründen ist ein Vergleich eigener Meßwerte mit den in der Literatur beschriebenen recht problematisch, wenn sie sauerstoffabhängig sind. Deshalb schafft man sich am besten seine eigenen Vergleichswerte, auf die man sich beziehen kann, wenn irgendein Parameter geändert wird. Man erhält dann wenigstens brauchbare Relativwerte. Dieser Weg wird hier beschritten.

3.1.1. Hydroformylierung mit $Co_2(CO)_8$ und seine Modifizierung mit niedermolekularen und polymeren Phosphan- und Phosphanoxidliganden

In Tab. 14 wird dargestellt, in welcher Weise sich der Umsatz und die Produktverteilung des $Co_2(CO)_8$ durch Zusatz von niedermolekularen und polymeren Phosphan- und Phosphanoxidverbindungen ändern. Jede Versuchsnummer wurde durchschnittlich viermal reproduziert.

Tab. 14

Nr.	Kat.	Modifizierungsmittel	Umsatz	UZ	n-Ald.	iso-Ald.	n-Alkohol	iso-Alkohol	Hexan	n-Selektivität
1	$Co_2(CO)_8$	-	89	766	65,4	28,9	1,3	2,2	2,2	68,2
2	"	$P(Ph)_3$	52	447	68,2	27,3	1,5	1,5	1,5	70,7
3	"	$OP(Ph)_3$	82	705	67,2	27,6	1,6	1,6	2,0	70,2
4	"	$Ph-CH_2-P(O)(Ph)_2$	86	739	69,3	25,8	1,4	1,4	2,1	72,2
5	"	$p-H_3C-C_6H_4-CH_2-P(O)(Ph)_2$	92	791	66,0	28,5	1,5	1,6	2,4	69,1
6	"	a) $((Ph)_2(O)P-CH_2-)_2$	84	722	68,1	26,3	2,1	1,9	1,6	71,4
7	"	$(Ph)_2P-(CH_2)_2-P(Ph)_2$	60	516	67,1	26,9	2,0	2,2	1,8	70,4
8	"	b) $PS-CH_2-P(Ph)_2$	44	378	68,7	26,4	1,5	1,5	1,9	71,5
9	"	b) $PS-CH_2-P(O)(Ph)_2$	79	679	66,9	27,1	1,7	1,8	2,5	70,4

a) $(Ph)_2(O)P-(CH_2)_2-P(O)(Ph)_2$

b) polymere Liganden mit 4,4 Mol % Beladung

Umsatz: Olefinverbrauch in %

UZ: Umsatzzahl = umgesetzte Moleküle Olefin pro Co-Atom

UZ_{max}: maximale Umsatzzahl = Molverhältnis Olefin/Co = 860

Molverhältnis: P/Co = 2

Gasverhältnis: $H_2/CO = 1$

Lösungsmittel: THF/Benzol im Volumenverhältnis 1

Reaktionstemperatur: 150 °C

Katalysatorkonzentration: $3{,}4 \cdot 10^{-4} \frac{Val}{l}$

Reaktionszeit: 72 Std.

iso-Aldehyde: 2-Methylhexanal und 2-Äthylpentanal

iso-Alkohole: 2-Methylhexanol und 2-Äthylpentanol

Summe Aldehyde + Alkohole + Hexan = 100 (Dicköle nicht berücksichtigt) (Relativwerte)

$$\text{n-Selektivität} = \frac{100\ (\text{n-Ald.} + \text{n-Alkohol})}{\text{n-Ald.} + \text{iso-Ald.} + \text{n-Alkohol} + \text{iso-Alkohole}}$$

Das Arbeiten in dem Lösungsmittelgemisch, THF/Benzol, ist ungebräuchlich. Normalerweise werden Alkane oder die Olefine selbst als Verdünnungsmittel benutzt. In diesen lösen sich die verwendeten Polymere (Nr. 9 und 10) und auch die Phosphanoxide nicht. Obwohl die polymeren Liganden sich in Benzol allein leicht lösen, wurde THF zugesetzt, einmal wegen der für niedermolekulare Phosphanoxide schlechten Löslichkeit in Benzol, zum anderen wegen der später für die Katalyse eingesetzten CoX_2L_2 Komplexe, die in niedermolekularer Form in Benzol sehr schwer in Lösung gehen und die bei anderer Wahl des Lösungsmittels nicht miteinander verglichen werden könnten.

Das Olefin muß so beschaffen sein, daß die gebildeten Produkte voneinander und von dem Lösungsmittel gaschromatographisch gut getrennt werden können. Bei Verwendung von Penten-1 war eine gaschromatographische Trennung der Aldehyde vom Lösungsmittelgemisch mittels einer Carbowax-Säule nicht mehr möglich. Die aus dem verwendeten Hexen-1 entstandenen isomeren Aldehyde und Alkohole wurden mittels GC/MS-Kopplung identifiziert. Umgesetztes Olefin wurde in Relation zu Heptan als interner Standard quantitativ gemessen.

Infolge der in 2. erwähnten Quervernetzung polymerer Komplexe mußte eine entsprechend niedrige Katalysatorkonzentration und ein Polymer mit geringer Phosphorbeladung angewendet werden. Naturgemäß ist eine kleine Katalysatorkonzentration anfälliger gegenüber kleineren Änderungen des Sauerstoffgehalts. Im Interesse einer homogenen Reaktionsführung konnte jedoch die Konzentration der polymeren Katalysatoren nicht erhöht werden. Sie mußte deshalb aus Vergleichsgründen bei allen übrigen Versuchen beibehalten werden. Aus diesem Grund ist der gemessene Verbrauch des Olefins trotz großer Sorgfalt bei der anaeroben Arbeitsweise nicht besser als mit einer ca. 10%igen Genauigkeit zu bestimmen.

Während der Sauerstoff den Olefinumsatz stark herabsetzt, ist eine merkliche Beeinflussung der Produktverhältnisse nicht zu registrieren. Die Genauigkeit dieser Angaben liegt deshalb im Rahmen von gaschromatographischen Analysen. Aufgrund des hohen Olefin-Metall-Verhältnisses, das eine Bewährungsprobe für den Katalysator darstellt, und der niedrigen Katalysatorkonzentration waren recht lange Reaktionszeiten nötig, um entsprechend hohe Umsatzzahlen zu erreichen.

Aus Tab. 14 ist abzulesen, daß das Aldehydisomerenverhältnis, der Hexan- und Alkoholgehalt und die n-Selektivität für alle Versuche im Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant angesehen werden müssen. Dieses Verhalten läßt auf einen gemeinsamen Mechanismus schließen. Der einzige Unterschied besteht nur hinsichtlich des umgesetzten Olefins. Zwei Klassen sind zu registrieren: eine mit Phosphanzusatz, bei der ein deutlicher Rückgang des Olefinumsatzes zu verzeichnen ist, die andere mit Phosphanoxidzusatz, die sich hinsichtlich des Umsatzes genauso verhält wie das $Co_2(CO)_8$. Die Vermutung liegt deshalb nahe, daß die Phosphanoxide überhaupt nicht mit dem $Co_2(CO)_8$ unter hohem H_2/CO-Druck koordinieren können. Tatsächlich sind auch keine Kobaltkomplexe bekannt, in denen CO-Liganden zusammen mit Phosphanoxiden vorkommen.

Auch aus dem eigenartigen Verhalten des $Co_2(CO)_8$ in dem THF/Benzol-Gemisch ist nichts Schlüssiges abzulesen. Gibt man nämlich eine benzolische Lösung von $Co_2(CO)_8$ in ein Gemisch aus THF und Benzol, so erfolgt nach relativ kurzer Zeit ein Farbumschlag von rotbraun nach farblos. Preßt man auf diese Lösung Synthesegas auf, so erhält man nach dem Entspannen des Autoklaven die ursprüngliche Farbe des $Co_2(CO)_8$ zurück, die sich in Gegenwart von Licht jedoch rasch wieder nach farblos verändert. Dasselbe Verhalten erhält man auch bei Zusatz von Phosphanoxiden.

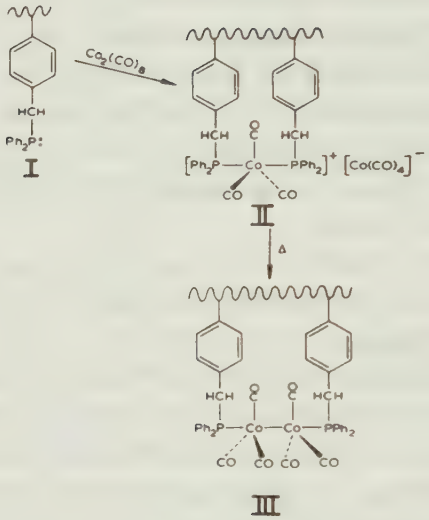
Farbbeständigkeit wird erst erzielt, wenn Phosphan mit $Co_2(CO)_8$ gemischt wird. Dies könnte natürlich so interpretiert werden, daß das THF mit dem Co als Komplexligand in Konkurrenz tritt und unter Lichteinwirkung ein Austausch von CO gegen THF zustande kommt. Tatsächlich sind ja auch THF-Übergangsmetallkomplexe und die Erscheinung, daß CO durch Lichteinwirkung abgespalten werden kann, bekannt. Dieser Austausch wird wahrscheinlich durch PR_3-Zusatz gehemmt.

Auf die Frage, ob das Metall an das Phosphanoxidpolymer gebunden bleibt, wird später bei der Besprechung der CoX_2L_2 Komplexe als Prokatalysatoren eingegangen.

Innerhalb der phosphanmodifizierten Klasse fällt auf, daß der Umsatz mit dem PS-CH_2-$P(Ph)_2$-Liganden (Versuch Nr. 8) niedriger liegt als bei Zusatz der niedermolekularen Phosphanliganden. Dies kommt durch ausgefallenes, metallhaltiges Polymer zustande, das aufgrund der Quervernetzung über das Metall seine Löslichkeit verliert und nur noch als heterogener Reaktionspartner für die Katalyse zur Verfügung steht. Ca. 10 % des eingesetzten Polymers entzogen sich auf diese Weise einer homogenen Reaktionsführung, obwohl mit sehr niedriger Polymerkonzentration und Phosphanbeladung gearbeitet wurde.

Der Versuch Nr. 8 ist eine Nacharbeitung der von Pittman (11) versuchten Herstellung eines löslichen polymeren Kobaltcarbonylkomplexes aus dem linearen Polystyrolträger PS-CH_2-$P(Ph)_2$. Pittman gibt an, daß der polymere Ligand folgendermaßen reagiert:

Abb. 53



Bei Zimmertemperatur bildet sich II und bei höherer Temperatur als 40°C III. Dies entspricht der Synthese des Komplexes $Co_2(CO)_6(PR_3)_2$ mit niedermolekularen Phosphanen, der als Prokatalysator der phosphanmodifizierten Katalyse gilt. Unter Beteiligung von Wasserstoff geht dieser Komplex in $HCo(CO)_3PR_3$ über. Der Hydridokomplex gilt als der eigentliche Hydroformylierungskatalysator, der gemäß der Abb. 52 den katalytischen Zyklus durchläuft.

Die Strukturen II und III zeigen, daß mit einem Träger nur lösliche Komplexe erhalten werden können, wenn zwei Phosphane des gleichen Moleküls koordinieren, während dagegen Quervernetzung zu beobachten sein sollte, wenn verschiedene Polymerketten bei der Komplexbildung beteiligt sind.

In der Tat beobachtet Pittman, daß bei der Umsetzung von $Co_2(CO)_8$ mit dem polymeren Liganden I die Komplexe II und III völlig unlöslich werden. Er hatte jedoch nicht berücksichtigt, daß bei solchen Reaktionen, wie in 2. schon beschrieben, die Beladung des polymeren Trägers mit funktionellen Gruppen gering sein muß. Sein Ligand enthält 4,95 % Phosphor, gemäß Gl. 1 also 24,5 Mol % Phosphangrundbaustein. Diese Beladung ist natürlich viel zu hoch, um noch lösliche Komplexe dieser Art herstellen zu können.

In analoger Weise, wie bei den in 2.2.1. beschriebenen Komplexen, kann man für die Struktur III den Komplexierungsgrad berechnen:

$$K = \frac{100\ AG_P Y_{Co}}{AG_{Co}\ Y_P'} \qquad \text{Gl. 24}$$

Falls nur der Phosphorgehalt des freien Liganden (Y_P) zur Verfügung steht, gilt:

$$K = \frac{100}{Y_P\left(\frac{AG_{Co}}{AG_P Y_{Co}} - \frac{a}{100\ AG_P}\right)} \qquad a = MG_{Co(CO)_3}$$

Gl. 25

Der quervernetzte Komplex von Pittman hatte einen Kobaltgehalt (Y_{Co}) von 8,07 % und einen Phosphorgehalt (Y_P') von 4,22 %. Daraus errechnet man mit Hilfe der Gl. 24 einen Komplexierungsgrad von 100,5 %.

Zur Vermeidung der Quervernetzung wird bei Versuch Nr. 8 ein Polymer niedriger Beladung (4,4 Mol % Phosphangrundbaustein) eingesetzt und ein Komplexierungsgrad von 50 %, d. h. ein Molverhältnis P/Co von 2 angestrebt. In THF/Benzol wird nicht wie

bei Pittman ein sofort eintretender Niederschlag beobachtet. Auch nach mehrstündigem Kochen fällt kein quervernetztes Produkt aus. Mit Hilfe der Ultrafiltration läßt sich vollständige Umsetzung der eingesetzten niedermolekularen Komponente nachweisen, da das Ultrafiltrat farblos abläuft. Die Kobaltanalyse ergibt 1,08 % Co. Mit Hilfe der Gl. 25 und dem Phosphorgehalt des freien Liganden (Y_p = 1,2 %) errechnet man einen Komplexierungsgrad von 48,6 %.

Unter den extremen Bedingungen der Katalyse (150°C) quervernetzt jedoch ein Teil des löslichen Komplexes. Wahrscheinlich wird eine Aufweitung und Durchdringung der Polymerknäuel durch Temperaturerhöhung begünstigt, so daß intermolekularer Ligandenaustausch möglich wird.

3.1.2. Recyclisierung

Nach der Katalyse werden die gebildeten Produkte mittels Membranfiltration abgetrennt, wobei kein Auswaschen von $Co_2(CO)_8$ zu beobachten ist. Trotzdem enthält das Polymer nur noch 1,0 % Kobalt, d. h. der Komplexierungsgrad sinkt auf 44,9 % ab (nach Gl. 25). Bei der erneuten Verwendung des Komplexes fällt jedoch der Umsatz auf 15 % ab unter Beibehaltung der Produktverhältnisse des Versuchs Nr. 8. Dieser Rückgang ist auf eine Oxydation des Katalysators während der Ultrafiltration zurückzuführen, die das schwächste Glied der anaeroben Recyclisierung ist. Die einfachen Ultrafiltrationszellen (2) sind also für eine Recyclisierung, bei der auf peinlichen Sauerstoffausschluß geachtet werden muß, wenig geeignet.

3.1.3. Mechanismus der Hydroformylierung am löslichen polymeren Träger

Wie schon vorne erwähnt, berichtet Tucci (86 - 90), daß die n-Selektivität mit steigender Basizität des Phosphans bei $PR_3/Co_2(CO)_8$ Systemen gegenüber dem $Co_2(CO)_8$ zunimmt. Dieses Verhalten wird auf die Existenz folgenden Gleichgewichts unten katalytischen Bedingungen zurückgeführt:

$$\underset{\text{I}}{HCo(CO)_3\,PR_3} + CO \rightleftharpoons \underset{\text{II}}{HCo(CO)_4} + PR_3$$

Mit stärker basischen Liganden z. B. PBu_3 liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der linken Seite, so daß die Hydroformylierung über den Komplex I verläuft, der aufgrund seines höheren Hydridcharakters selektiver ist.
Wenn die Basizität durch Einführung von Phenylringen anstelle der Alkylgruppen herabgesetzt wird, verschiebt sich das Gleichgewicht mehr zur rechten Seite, so daß die Beteiligung des weniger selektiven $HCo(CO)_4$ zur Verminderung der n-Selektivität führt. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt bei $P(Ph)_3$ oder $R\text{-}P(Ph)_2$-Phosphanen als Modifizierungsmittel, die praktisch dieselbe Selektivität wie $HCo(CO)_4$ zeigen. Die Versuche 1, 2 und 7 (Tab. 14) decken sich also völlig mit den Beobachtungen von Tucci. Daß bei der Verwendung des polymeren Trägers (Versuch Nr.8) dasselbe Ergebnis hinsichtlich der n-Selektivität erzielt wird, spricht für die Bildung von $HCo(CO)_4$ bei der Katalyse. Eine höhere Selektivität kann deshalb auch nicht beobachtet werden, da der Träger ja keinen direkten Einfluß mehr ausüben kann. Nach der Katalyse verschiebt sich unter Normaldruck das Gleichgewicht wieder nach links, so daß das Kobalt wieder ans Polymer gebunden wird. Der polymere Träger wirkt also als Kobalt-Reservoir, wie

das auch schon Moffatt (93) am Poly-2-vinylpyridin/Co-System festgestellt hat. Auch Pittman (11) stellt bei der Hydroformylierung von Penten-1 mit quervernetzten polymeren Trägern fest, daß eine niederigere n-Selektivität als beim PBu_3-modifizierten System vorkommt. Eine Erklärung dafür konnte er jedoch nicht geben. Man sieht also, daß auch der heterogene polymere Träger nur als Kobalt-Reservoir dient und keinen Einfluß auf die Selektivität gewinnt.

Die Existenz des oben beschriebenen Gleichgewichts wird jedoch nur indirekt anhand der Selektivität postuliert. Ein direkter Nachweis kann jedoch nur durch physikalische Methoden (z.B. IR, NMR) unter hohem H_2/CO-Druck und hoher Temperatur erbracht werden. Die Ausführung ist vorwiegend ein technisches Problem, da die zu verwendenden Küvetten und NMR-Röhrchen hohe Stabilität besitzen müssen. Eine Hochdruck-IR-Küvette ist in der Literatur bereits beschrieben (94, 95) und wurde auch schon zur Untersuchung der Hydroformylierung herangezogen.

Anhand der hier gefundenen Ergebnisse läßt sich jetzt ableiten, wie der polymere Träger verändert werden muß, damit die katalytische Umsetzung vorwiegend am Polymer abläuft. Da die Basizität von $PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2$ zu gering ist, muß sie durch Ersetzen der Phenylringe durch Butylgruppen gesteigert werden ($PS\text{-}CH_2\text{-}PBu_2$). Ob dieses Polymer als Träger der katalytisch aktiven Komponente eine höhere Selektivität erbringt als $HCo(CO)_4$ oder $Co_2(CO)_8/PR_3$ Systeme mit entsprechend gleichbasischen, niedermolekularen Phosphanliganden, wird sich dann herausstellen.

3.1.4. Nachteile der Katalyse am löslichen polymeren Polystyrolträger

Einige Nachteile wurden bereits schon erwähnt, z. B. die Quervernetzung über das Metall bei hohen Phosphanbeladungen und

hoher Konzentration des Polymers, das Ausbluten des Katalysators und seine Desaktivierung durch Sauerstoff bei der Aufarbeitung durch Membranfiltration.

Der erste Nachteil kann prinzipiell nicht vermieden werden, wenn ein Polymer benutzt wird, das pro Molekül mehrere funktionelle Gruppen besitzt, von denen zwei mit einem Übergangsmetall koordinieren. Zwar verhindern die Knäuelstruktur des Polymers und der Chelateffekt, daß bei kleinen Beladungen mit Komplexliganden und Arbeiten bei entsprechend niedriger Polymerkonzentration die Komplexierung intermolekular verläuft, aber solche Beschränkungen sind natürlich nicht erwünscht und nur in Kauf zu nehmen, wenn besondere Vorteile z. B. hinsichtlich der n-Selektivität damit verbunden sind. Da bei dem beschriebenen, löslichen polymeren Träger praktisch nur Katalysator-Reservoir-Eigenschaften zutage treten, wäre es besser, von vornherein eine quervernetzte Matrix zu benutzen, die eine einfachere Abtrennung der Produkte gestattet.

Ohne auf Beladungen und Konzentrationen Rücksicht nehmen zu müssen, ist die oben beschriebene Komplexbildungsart nur mit einem Polymer möglich, das pro Molekül höchstens zwei Komplexliganden trägt. Im ungünstigsten Fall ist bei solchen Liganden nur die Bildung langer Ketten zu erwarten, die die Löslichkeit etwas herabsetzen.

Das Ausbluten des Katalysators wird wohl nie völlig zu beheben sein, selbst wenn basischere Liganden verwendet werden. Der dritte Nachteil ist nur ein technisches Problem und kann durch entsprechenden Aufwand gelöst werden.

Ein gravierender Nachteil wurde bisher noch gar nicht erörtert. Normalerweise werden in der Technik Alkane oder die reagierenden Olefine selbst als Lösungsmittel eingesetzt. Die Löslichkeit

der verwendeten Träger bestimmt natürlich die Wahl der Lösungsmittel. Lineare Polystyrolliganden lösen sich jedoch nicht in den technisch verwendeten Verdünnungsmitteln. Die maximal zusetzbare Olefinmenge ist deshalb relativ stark begrenzt, da andernfalls der polymere Komplex ausgefällt wird und sich der homogenen Reaktionsführung entzieht.

3.1.5. Hydroformylierung mit CoX_2L_2 Komplexen als Prokatalysatoren

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß es nicht unbedingt erforderlich ist, $Co_2(CO)_8$ bei der Hydroformylierung einzusetzen. In der Praxis kann Kobalt in jeder Form angewendet werden, z.B. als Kobaltcarbonat, Kobaltacetat, Kobaltnaphthenat oder als Kobalthalogenide. Selbst Raney-Kobalt läßt sich aktivieren, obwohl Nebenprodukte in größerem Ausmaß gebildet werden. Je nach Art der Ausgangskomponente sind jedoch zuweilen drastische Bedingungen erforderlich, um den Katalysator freizusetzen. Deshalb setzt man natürlich Verbindungen ein, aus denen die aktive Komponente unter relativ milden Bedingungen entsteht. So ist z. B. bekannt, daß Komplexe des Typs $CoX_2(PR_3)_2$ schon unter milden Bedingungen CO unter Bildung von $Co(PR_3)_2COX_2$ und $Co(PR_3)_2(CO)_2X$ einschieben können (96). Die Ablösung des Halogens kann leicht bei Raumtemperatur mit BH_4^- oder bei höherer Temperatur mit Wasserstoff vorgenommen werden, wobei im letzten Fall jedoch HX gebildet werden kann. Bei der Aktivierung der CoX_2L_2 Komplexe entsteht also eine Spezies, die dem phosphanmodifizierten $Co_2(CO)_8$ entspricht. Der Ausgangskomplex dient also nur als Prokatalysator zur Bildung des aktiven $HCo(CO)_3L$ Komplexes.

Obwohl CoX_2L_2 Komplexe sowohl mit quervernetztem phosphanmodifiziertem Polystyrol als auch mit dem entsprechenden löslichen Polymer hergestellt wurden (6, 51), wobei, wie schon berichtet, Allum (51) nur einen über das Metall vernetzten Komplex erhielt, ist eine Verwendung dieser Komplexe als Prokatalysatoren bei der Hydroformylierung von ihm nicht beschrieben. Phosphanoxidliganden bei der Katalyse anzubieten, beschränkte sich bisher auf die Carbonylierung und Cyclisierung mittels $NiX_2(OPR_3)_2$ als Prokatalysatoren (97).

In Tab. 15 sind die Ergebnisse einiger niedermolekularer und polymerer CoX_2L_2 Komplexe als Hydroformylierungskatalysatoren ohne und mit Zusatz des Kokatalysators $LiBH_4$ zusammengestellt:

Tab. 15

Nr.	Prokatalysator	Lösungsmittel	Umsatz	UZ	n-Ald.	iso-Ald.	n-Alkohol	iso-Alkohol	Hexan	n-Selektivität
10	$CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	THF/Be 1:1	89	765	65,2	27,9	2,5	2,4	2	69,1
11	"	THF	21	181	67,5	26,5	2,5	1,5	2	71,4
12	"	Be	10	86	66,9	26,9	2,1	3,1	1	69,7
13	$CoCl_2(P(Ph)_3)_2$	THF/Be 1:1	5	43	66,9	26,6	2,2	1,8	0,5	71,4
14	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 3, Tab. 10)	THF/Be 1:1	7	60	69,6	26	2,4	1,5	0,5	72,4
15	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1, Tab. 10)	THF/Be 1:1	61	525	65,1	29,2	1,9	1,8	2	68,3
16	$CoCl_2(PEO\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$	THF/Be 1:1	1	9	66,9	28,7	2,1	1,8	0,5	69,4
17	$CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ + $LiBH_4$	THF/Be 1:1	86	740	65,4	29,9	1,7	1,5	1,5	68,1
18	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1, Tab. 10) + $LiBH_4$	THF/Be 1:1	66	568	68,4	27,6	1,6	1,4	1	70,8
19	$CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 3, Tab. 10) + $LiBH_4$	THF/Be 1:1	46	396	69,4	25,9	1,9	1,6	1,2	72,2

Molverhältnis: B/Co = 7 in Nr. 17, 18 und 19

Katalysatorkonzentration: $3,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

sonstige Bedingungen: wie in Tab. 14

Das an dem modifizierten $Co_2(CO)_8$ gewonnene Bild setzt sich hier fort. Die im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch identischen n-Selektivitäten zeigen, daß derselbe Mechanismus für alle Komplexe der Tab. 15 vorliegen muß, gleichgültig ob eine Aktivierung mit oder ohne $LiBH_4$ erfolgt. Die n-Selektivitäten sind identisch mit denen aus Tab. 14, so daß man annehmen muß, daß $HCo(CO)_4$ in allen Fällen die aktive Spezies ist, die aus den entsprechenden Komplexen unter katalytischen Bedingungen gebildet wird. Die Basizität der Liganden reicht also nicht aus, um die katalytische Reaktion über den selektiveren Komplex $HCo(CO)_3L$ ablaufen zu lassen.

Unterschiede zu Tab. 14 bestehen nur hinsichtlich des erzielten Umsatzes, was darauf schließen läßt, daß eine Freisetzung der aktiven Spezies verschieden gut erfolgt. Während bei den Phosphanoxidkomplexen die Aktivierung auch ohne $LiBH_4$ zu gleichen Umsätzen führt (vgl. 10, 17 und 15, 18), ist dies bei den Komplexen mit Phosphanliganden nicht der Fall. Hier wird die Bildung des aktiven Komplexes durch Zugabe von $LiBH_4$ erleichtert (Nr. 14, 19). Die Zugabe des $LiBH_4$ muß jedoch in einer H_2/Co-Atmosphäre vorgenommen werden, da andernfalls braune Lösungen entstehen, die weniger reaktiv sind und aus denen sich nach der Katalyse metallisches Kobalt abscheidet.

Ein interessanter Lösungsmitteleffekt zeigt sich beim Vergleich von Nr. 10 mit Nr. 11 und Nr. 12. Der niedermolekulare Phosphanoxidkomplex $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)P(Ph)_2)_2$ zeigt die höchste Ausbeute in dem Lösungsmittelgemisch THF/Benzol (1:1) (Nr. 10), während die Umsetzung in THF (Nr. 11) schlechter als in Nr. 10 und die in Benzol (Nr. 12) weniger gut als in THF abläuft. Bei Nr. 10 und 11 werden gaschromatographisch vernachlässigbar kleine Mengen höher siedender, nicht näher charakterisierter Substanzen nachgewiesen. Bei Nr. 12 jedoch hat sich fast die Hälfte des einge-

setzten Olefins in diese Verbindungen umgewandelt. Außerdem erfolgt teilweise Zersetzung der Prokatalysators, die sich in einer Metallabscheidung äußert.

Dies kann nur damit erklärt werden, daß in Anwesenheit von THF das aus dem Prokatalysator freigesetzte HCl vom Lösungsmittel gebunden wird und deshalb auch keine Aldolkondensation auslösen kann. Die Erscheinung, daß im Lösungsmittelgemisch die Umsetzung besser vonstatten geht als in THF allein, kann damit erklärt werden, daß THF selbst als Ligand auftreten kann, das mit dem Olefin um die Koordinationsstellen konkurrieren kann und so eine höhere Umsetzung verhindert. Die n-Selektivität wird jedoch von diesem Lösungsmitteleffekt nicht beeinflußt.

Über die Rolle, die das BH_4^- bei der Aktivierung spielt, kann man nur Vermutungen anstellen, da aus dem Gemisch CoX_2P_2/BH_4^- bisher relativ viele Verbindungen isoliert wurden, unter denen sich Hydridokomplexe und auch Komplexe mit BH_4^--Liganden befinden (98 - 104).

Bei dem entsprechenden Nickelkomplex $NiX_2(PR_3)_2$ (R = Cyclohexyl) fand Green (105), daß durch Zusatz von $NaBH_4$ $NiHX(PR_3)_2$ und B_2H_6 gebildet wird. Nach eigenen Untersuchungen an $NiBr_2(P(Ph)_3)_2$ in THF wird durch Zugabe von $LiBH_4$ in einer Gasbürette das Gasvolumen erhöht. Gaschromatographisch läßt sich eine Verbindung ermitteln, die wie CH_4 an einer Carbowax-Säule praktisch nicht festgehalten wird. Um das B_2H_6 nachzuweisen, wurde folgende Abfangreaktion durchgeführt:

$$2\ R\text{-}CH=CH_2 + B_2H_6 \xrightarrow[THF]{O_2} R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + R\text{-}\underset{OH}{CH_2}\text{-}CH_3$$

Bei dieser Umsetzung wurde in THF gearbeitet, so daß schon Zugabe von Luft genügte, um die beiden Alkohole direkt, ohne H_2O_2 zuzusetzen, in einem Verhältnis von 93:7 zu erhalten. Diese hohe

n-Selektivität ist ganz charakteristisch für die Hydroborierung. Dasselbe Verhalten bei Zusatz von $LiBH_4$, Olefin und Sauerstoff zeigen auch die CoX_2L_2 Komplexe. Aktiviert man vor der Katalyse mit $LiBH_4$ und findet man danach gaschromatographisch neben den um ein Kohlenstoffatom reicheren Aldehyden und Alkoholen die oben erwähnten Alkohole mit gleicher Kohlenstoffanzahl wie das eingesetzte Olefin, so kann man sofort erkennen, daß die Katalyse nicht völlig anaerob ablief. Die Reaktion kann deshalb als Sauerstoffnachweis dienen.

Ein interessantes Verhalten zeigt auch der Kobaltkomplex mit dem Polyäthylenoxid als polymerer Träger (Nr. 16). Der geringe Umsatz deutet schon darauf hin, daß besondere Verhältnisse vorliegen müssen. In der Tat weist die Lösung nach der Reaktion nicht die Farbe von $Co_2(CO)_8$ auf, sondern bleibt blau. Außerdem ist Metallabscheidung zu beobachten. Während der Komplex vor der Reaktion quantitativ mit Diäthyläther fällbar ist, sind nach der Katalyse nur noch geringe Mengen durch Fällung isolierbar. Dieses Verhalten kann nur so erklärt werden, daß der PEO-Träger unter Katalysebedingungen depolymerisiert, wodurch kleinere PEO-Bruchstücke gebildet werden, die mit Äther nicht mehr fällbar sind. Bei den entsprechenden Polystyrolträgern sind dagegen keine Anzeichen von Abbauprodukten (z. B. Styrol, Äthylbenzol, Toluol oder Benzol) (106) feststellbar.

3.1.6. Recyclisierung des polymeren Kobaltphosphanoxidkomplexes

Bei der Besprechung des modifizierten Dikobaltoktacarbonyls wurde die Frage zurückgestellt, ob das Metall nach der Katalyse am Phosphanoxidträger gebunden bleibt. Dieses Problem soll an dem polymeren Komplex 1 (Tab. 10) untersucht werden. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich sicher an dem durch das Phosphanoxidpolymer modifi-

zierten $Co_2(CO)_8$, da wahrscheinlich in beiden Fällen die gleiche aktive Spezies wirksam ist.

Nach der Hydroformylierung mit Hilfe des Komplexes 1 (Nr. 15, Tab. 15) kann mittels UV nachgewiesen werden, daß ca. 10 % in der ursprünglichen CoX_2L_2-Form vorliegen. Falls eine Bindung an das Polymer nur in dieser Komplexart möglich ist, sollte durch Membranfiltration 90 % Kobaltverlust auftreten. Nach dieser Reinigungsoperation erhält man jedoch noch einen Kobaltgehalt von 1,02 % von ursprünglich 1,14 %. Für die exakte Verlustberechnung läßt sich der ursprüngliche Wert nur heranziehen, wenn keine Strukturänderung des polymeren Komplexes eingetreten ist. Das ist jedoch hier nicht der Fall. Trotzdem kann man sagen, daß aufgrund des hohen Molekulargewichts des Polymers und seiner geringen Beladung mit funktionellen Phosphanoxidgruppen sich eine Strukturänderung des Komplexes bei gleichem Komplexierungsgrad relativ wenig auf den Kobaltgehalt auswirkt. Deshalb kann zur Berechnung des Kobaltverlustes der ursprüngliche Kobaltgehalt des Komplexes als 100 % Norm (Grundwert) benutzt werden. Dann ergibt sich ein Kobaltverlust von ca. 10 %. Daran erkennt man, daß der größte Teil in anderer Form als CoX_2L_2 gebunden vorliegen muß, da andernfalls ein höheres Auswaschen bei der Ultrafiltration zu registrieren sein müßte. Im IR-Spektrum lassen sich jedoch keine CO-Valenzschwingungen nachweisen. Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Reinigung von den Hydroformylierungsprodukten hohe Mengen Lösungsmittel bei der Membranfiltration nötig sind, die trotz geringen Sauerstoffgehalts einen Teil des Katalysators zerstören. Der Hauptteil des Katalysators wird jedoch bei der Aufhebung des Druckes in der Ultrafiltrationszelle desaktiviert, bei der ein Eindringen von Luft bei der jetzigen technischen Konzeption in die Zelle nicht zu verhindern

ist. Bekanntlich verschwinden auch bei $Co_2(CO)_8$ die CO-Valenzbanden, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Auf diesen Umstand ist die nur noch zu 10 % Umsatz führende Hydroformylierung des so aufbereiteten Katalysators zurückzuführen, wobei die gleiche n-Selektivität wie vorher zu registrieren ist. Wieso Sauerstoff zu einerDesaktivierung der Hydroformylierung mit Kobaltkatalysatoren führt, ist eigentlich nicht zu verstehen, da Kobaltoxide als Prokatalysatoren ebenfalls eingesetzt werden können. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs muß also eine Spezies gebildet werden, die sich nicht mehr aktivieren läßt.

Bei dem eben geschilderten Beispiel fällt also auf, daß der polymere Kobaltphosphanoxidkomplex ebenfalls als Depotkatalysator verwendet werden kann. Bessere Recyclisierungsergebnisse hinsichtlich des Umsatzes werden jedoch nur möglich sein, wenn die Ultrafiltrationszelle so konstruiert wird, daß völlig anaerobes Arbeiten gewährleistet ist. Eine Aufklärung darüber, was mit dem Komplex nach der Katalyse passiert, ist dann auch erst mit physikalisch chemischen Methoden durchführbar, da die Hydroformylierungsprodukte vor dieser Untersuchung auf jeden Fall vom Katalysator abgetrennt werden müssen.

Die Frage, ob das Phosphanoxid bei der Hydroformylierung zu Phosphan reduziert wird, läßt sich jedoch unter Umgehung der Ultrafiltration auf andere Weise klären, indem das Polymer mehrfach mit luftfreiem Methanol gefällt wird, wodurch gleichzeitig die Hydroformylierungsprodukte abgetrennt werden, und sich das Kobalt vom Träger ablöst. Die anschließende Analyse mittels ^{31}P-NMR liefert keine Anhaltspunkte für eine Phosphanoxidreduzierung.

3.1.7. Katalyse mit NiX_2P_2 Komplexen

Eine große Zahl von Patenten ist veröffentlicht worden, die über die Hydroformylierung mit anderen Komplexen als Kobalt oder Rhodium berichten (76). Ein Vergleich der Aktivitäten von Metallcarbonylen hat Rudkovskii angestellt (107). Alle Metallcarbonyle der VIII. Nebengruppe zeigen Aktivität. Da jedoch die Reaktivität der Metallkomplexe durch die Anwesenheit verschiedener Liganden stark beeinflußt werden kann, ist ein direkter Vergleich der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Metallkomplexe nur näherungsweise möglich. So zeigen Rh und Ru die höchste Aktivität, gefolgt von Co und Fe und schließlich IR und Os. Weiterhin sind die Elemente der zweiten vertikalen Triade der VIII. Nebengruppe aktiver als die der anderen Triaden. Wenig ist bekannt über die Aktivität von Nickel als Hydroformylierungskatalysator (76). Ni wird vorwiegend zu katalytischen Cyclisierungen und Carbonylierungen eingesetzt. Nach Rudkovskii (107) ist Nickelcarbonyl ein sehr schlechter Oxo-Katalysator. Tab. 16 bestätigt dies anhand der Katalyse mit Hilfe des polymeren Komplexes 7 (Tab. 10), der mit und ohne $LiBH_4$ aktiviert wurde und des niedermolekularen Vergleichskomplexes $NiBr_2(P(Ph)_3)_2$.

Hinsichtlich der n-Selektivität besteht keine Abhängigkeit vom Aktivierungsmittel ($LiBH_4$). Sie entspricht etwa der von $Co_2(CO)_8$. Der Umsatz ist verglichen mit der Kobaltkatalyse relativ gering und hängt auch nicht so stark von der Art der Aktivierung ab. Zwar wird hier kein $Ni(CO)_4$ verwendet, doch kann man annehmen, daß Carbonylspezies die Katalyse bewerkstelligen. Die Aktivierung mit $LiBH_4$ muß wie bei den entsprechenden Kobaltverbindungen in einer H_2/CO Atmosphäre vor-

genommen werden, um metallische Nickelabscheidungen nach der Katalyse zu verhindern.

Ob die Katalyse am Träger oder an einer dissoziierten Spezies abläuft, läßt sich anhand der wenigen Daten nicht entscheiden, da ein Vergleich der Selektivität, die mit $Ni(CO)_4$ erzielt werden kann, noch aussteht.

Unterschiede zwischen dem niedermolekularen und polymeren Komplex sind jedenfalls nicht feststellbar.

Tab. 16

Prokatalysator	Kokat.	Umsatz	UZ	n-Ald.	iso-Ald.	n-Alkohol	iso-Alkohol	Hexan	n-Selektivität
$NiBr_2(P(Ph)_3)_2$	$LiBH_4$	11	95	65,4	28,1	3,6	2,9	-	69
$NiBr_2(PS-CH_2-P(Ph)_2)_2$ (Komplex 7, Tab. 10)	$LiBH_4$	10	86	64,6	28,3	4,0	3,1	-	68,6
$NiBr_2(P(Ph)_3)_2$	-	6	52	63,1	27,2	5,4	4,3	-	68,5
$NiBr_2(PS-CH_2-P(Ph)_2)_2$ (Komplex 7, Tab. 10)	-	4	34	62,6	28,1	5,1	4,2	-	67,7

Katalysatorkonzentration: $3,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Lösungsmittel: THF/Benzol (1:1)

Molverhältnis: $LiBH_4/Ni = 7$ bezogen auf B

Sonstige Bedingungen: wie Tab. 14

3.1.8. Hydroformylierung mit polymerem Eisenkatalysator

Über die Verwendung von Eisenkomplexen zur Hydroformylierung ist relativ wenig bekannt. Vorwiegend kommt jedoch $Fe(CO)_5$ zum Einsatz (74, 76). Seine Modifikation mit Phosphanen ist ebenfalls beschrieben (108). Über den Einsatz von Eisencarbonyl mit Cyclopentadienylliganden ist nur eine Arbeit publiziert (109), in der als Prokatalysator $\left[CpFe(CO)_2\right]_2$ eingesetzt wird. Bei der Katalyse von Propen liefert er mehr verzweigte als lineare Produkte (Verhältnis n/iso = 1:2). Dagegen ergibt $Fe(CO)_5$ ein Verhältnis, das dem von $Co_2(CO)_8$ entspricht. Die Kombination des Cp mit PR_3 Liganden sollte aufgrund folgender Überlegung zu einem aktiven Hydroformylierungskatalysator führen, da folgende für eine Oxo-Synthese benötigten Zwischenstufen bisher isoliert wurden (110):

$CpFe(CO)HP(Ph)_3$	$CpFe(CO)P(Ph)_3R$	$CpFe(CO)P(Ph)_3(COR)$
I	II	III

Man erkennt, daß eine hydrogenolytische Spaltung des Acylkomplexes III den Hydridokomplex I unter Freisetzung des Aldehyds bilden sollte, der sich mit Olefin zum Alkylkomplex II und durch Einschiebung von CO zum Acylkomplex III umsetzen sollte, wobei der katalytische Zyklus geschlossen wäre. Zur Erzeugung des Hydridokomplexes I kann von $CpFe(CO)BrP(Ph)_3$ ausgegangen werden, das mit BH_4^- zu I reagiert.
Anstelle des $P(Ph)_3$ als Ligand wird hier der in 2.2.6. beschriebene polymere Eisenkomplex (Abb. 50) in dem Lösungsmittelgemisch THF/Benzol (1:1) eingesetzt. Die grüne Lösung schlägt nach der Zugabe von $LiBH_4$ sofort in die gelbe Farbe des Hydridokomplexes um. Die Katalyse wird unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

Tab. 17

	a	b
Kat.-Konz.	$3,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l	$3,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
Umsatz %	5	39
UZ	18	34
UZ_{max}	860	86
n-Aldehyd	64,2	64,9
iso-Aldehyde	29,9	29,5
n-Alkohol	3,3	3,1
iso-Alkohole	1,6	1,5
Hexan	1	1
n-Selektivität	68,2	68,7

Kaltdruck: 77 atm

Gas: H_2/CO = 1:1

Temperatur: 150°C

Reaktionszeit: 72 Std.

Olefin: Hexen-1

Lösungsmittel: THF/Benzol 1:1

Molverhältnis: $LiBH_4/Fe$ = 2,5 bezogen auf B

Die Umsatzzahlen zeigen, daß der postulierte Zyklus katalytisch verläuft. Aufgrund der Stabilität der einzelnen Zwischenstufen ist der Umsatz verglichen mit der Kobaltkatalyse jedoch wesentlich geringer, jedoch in derselben Größenordnung wie bei der Katalyse mit den Nickelkomplexen. Erst eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration um den Faktor 10 (Tab. 17 b) bringt bei gleicher Reaktionszeit höhere Ausbeuten. Dieselbe n-Selektivität wie mit $Fe(CO)_5$ und $Co_2(CO)_8$ wird beobachtet. Hier wird eine wesentlich höhere Selektivität als die mit $\left[CpFe(CO)_2\right]_2$ (109) und Propen (n-Selektivität = 33 %) beschriebene erhalten.

Ob die Katalyse am Träger abläuft oder über eine Spezies, bei der die polymere Phosphangruppe abdissoziiert, läßt sich anhand dieser Daten nicht sicher entscheiden. Der Vergleich mit der Selektivität von $\left[CpFe(CO)_2\right]_2$ zeigt jedoch, daß im Falle des polymeren Komplexes ein Eisenhydridokomplex mit höherem Hydridcharakter reagieren sollte, der eine höhere n-Selektivität hervorruft. Falls der polymere Komplex jedoch dissoziiert, sollte eine ähnliche Selektivität wie beim $\left[CpFe(CO)_2\right]_2$ gefunden werden. Da dies jedoch nicht der Fall ist, kann angenommen werden, daß die Katalyse an einer am polymeren Träger gebundenen aktiven Spezies abläuft. Die anschließende Membranfiltration der gelben Lösung zeigt, daß das Metall am polymeren Träger gebunden bleibt, da das Ultrafiltrat farblos ist.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

1.1. Geräte

Folgende Geräte wurden verwendet:

IR: Perkin-Elmer-Spektralphotometer PE 210 und PE 221
Beckmann-Spektrometer IR 12 und 4250

NMR: Brucker HFX 90 und WH 90

ESR: Varian E 12, X-Band V-4540

MS: LKB 9000 mit GC/MS Kopplung

UV: Selbstregistrierendes Spektralphotometer RPQ M 4 Q III (Zeiss, Oberkochen)
UV-Spektralphotometer Acta M VII (Beckmann Instruments, München)

Gaschromatograph: Carlo Erba Fractovap 2101 mit FID-Detektor, Lt-Programmer und Leeds-Northrup Schreiber Speedomax

Schmelzpunktbest.: Apparat nach Tottoli, Typ SMP 20, Fa. Büchi

Elementaranalyse: C, H, Halogen: Servicelabor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen
P, Metalle: mikroanalytische Laboratorien F. Pascher (Bonn), A. Bernhardt (Elbach), J. Beetz (Kronach), R. Glier (Röthlein)

Magnetische Messung: Zylindermethode von Gouy mit Hilfe einer selbstregistrierenden Meßeinrichtung (59)

Ultrafiltrationszellen: Eigenbau der Werkstatt des Chemischen Zentralinstituts, Tübingen

Autoklav: Edelstahlautoklav mit Teflooneinsatz der Fa. Berghof, Tübingen

1.2. Chemikalien und Lösungsmittel

Grundchemikalien:	Fa. Merck, Fa. Merck-Schuchardt Fa. Fluka und Fa. Baker
Lösungsmittel:	Fa. Merck Die verwendeten Lösungsmittel werden nach (111) gereinigt und getrocknet.
Diaflo-Membranen:	BM-100, BM 10 Fa. Berghof, Tübingen
Polystyrol:	lineares Polystyrol der Fa. BASF, Typ 160 A, MG = 107 000 (P = 1027), Typ 157 A, MG = 33 700 (P = 324)
Polyäthylenoxid:	Chemische Werke Hüls (MG = 3000)
Gase:	Synthesegas H_2/CO im Verhältnis 1:1 der Fa. BASF Dreiring-Stickstoff und Spezial-Argon werden mit dem hochaktiven Absorber Oxisorb (112, 113) gereinigt

2. Herstellung der Liganden

2.1. Poly-p-chlormethylstyrol (Abb. 1a)

Polystyrol wird vor der Umsetzung mehrfach in Chloroform gelöst, mit Methanol gefällt und getrocknet.

Typische Herstellungsmethode:
25 g Polystyrol werden bei Zimmertemperatur in 500 ml Chloroform gelöst und mittels Kryostat auf - 10°C heruntergekühlt. Innerhalb einer Stunde wird eine Mischung aus 25 ml Chlormethylmethyläther und 3 ml $SnCl_4$ unter starkem Rühren zugesetzt. Danach wird noch 75 Min. bei - 10°C weitergerührt. Anschließend wird die Lösung zur Fällung des Polystyrols in heftig gerührtes Methanol einge-

tropft (ca. 5 l). Nach Filtration und Trocknung im Vakuum wird das Polymer in ca. 300 ml Benzol gelöst und wie oben erneut gefällt. Diese Prozedur wird ca. vier- bis fünfmal ausgeführt, um hartnäckig zurückgehaltenes $SnCl_4$ zu beseitigen.

Ausbeute: fast quantitativ
Cl-Gehalt: 3,1 % = 9,5 Mol % chlormethylierter Grundbaustein
IR: Abb. 4
^{1}H-NMR: Abb. 5, Tab. 1
^{13}C-NMR: Abb. 7, Tab. 2

2.2. Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphan (Polymer II, Abb. 1a)
$KP(Ph)_2$ wird nach Issleib durch Spaltung von $P(Ph)_3$ mit Kalium in Dioxan hergestellt (117).
Allgemeine Herstellungsmethode:
Alle Operationen werden unter Argon als Schutzgas ausgeführt. Zu einer ca. 5%igen Lösung von $KP(Ph)_2$ in Dioxan wird eine ca. 2%ige Lösung des chlormethylierten Polystyrols in Dioxan bei Zimmertemperatur langsam zugetropft. Nur so viel Polymer darf zugegeben werden, daß die Farbe von überschüssigem $KP(Ph)_2$ rot gefärbt bleibt. Dadurch wird erreicht, daß alle Chlormethyl- durch Phosphangruppen substituiert werden. Eine bis zwei Stunden wird weitergerührt, bis der ganze Ansatz durch Eingießen in Methanol gefällt wird. Nach dem Filtrieren und Trocknen im Vakuum wird das Polymer in Benzol gelöst und wie oben erneut gefällt. Sollte dabei das Polymer kolloidal in Lösung bleiben, kann die Fällung durch Zusatz einer geringen Menge KBr erzwungen werden. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie oben. Letzte Reste von niedermolekularen Verunreinigungen werden mittels Ultrafiltration in benzolischer Lösung entfernt. Das Retendat wird nach Überführung aus der Ultrafiltrationszelle in ein Schlenkrohr auf ca.

- 50°C abgekühlt und das Benzol im Hochvakuum abgezogen (Gefriertrocknung). Man erhält ein weißes Polymer, dessen Phosphangruppen sowohl im festen als auch im gelösten Zustand leicht zu Phosphanoxid oxydiert werden können. Die Aufbewahrung geschieht deshalb zweckmäßigerweise in einem Schlenkgefäß.
In den auf diese Weise hergestellten Polymeren ist praktisch kein Halogen mehr nachweisbar. Daher ist eine Quarternisierung der polymeren Phosphangruppen durch überschüssige, besonders reaktionsfähige Benzylchloridgruppen nicht möglich, die bei entsprechender Anordnung der reagierenden Gruppen zur Quervernetzung führen können. Lösliche Polymere mit bis zu 20 Mol % Phosphangrundbaustein sind bisher nach diesem Verfahren synthetisiert worden. Löslichkeitsänderungen werden auch nach längerer Lagerung nicht beobachtet.
Ausbeute: fast quantitativ
IR: Abb. 12
^{1}H-NMR: Abb. 11
^{31}P-NMR: - 10,8 ppm in $CHCl_3$ relativ zu H_3PO_4

2.3. Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphanoxid (Polymer III, Abb. 1a)

Zu 100 ml einer ca. 5%igen Lösung des phosphansubstituierten Polystyrols in THF wird ein ca. 1,5facher, auf den Phosphorgehalt bezogener Überschuß einer ca. 10%igen, wässrigen H_2O_2-Lösung langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugetropft. Danach wird noch 45 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Isolierung des Polymers geschieht durch Eingießen der Lösung in Methanol (Volumenverhältnis ca. 1:10), durch Filtrieren und Trocknen im Hochvakuum. Zur weiteren Reinigung wird das Polymer mehrmals in Benzol gelöst, mittels Methanol gefällt, filtriert und wie oben getrocknet.
Man erhält ein weißes Polymer, dessen Phosphangruppen zu 100 % in Phosphanoxidgruppen umgesetzt sind.

IR: Abb. 13a,b, 38 b

^{1}H-NMR: Abb. 14

^{31}P-NMR: 29,7 ppm in $CHCl_3$ relativ zu H_3PO_4

2.4. Poly-p-jodstyrol (Polymer IV, Abb. 1b) (13)

5,2 g lineares Polystyrol (MG = 300 000) werden in 150 ml Nitrobenzol gelöst. Zu der Lösung gibt man 5,1 g J_2, 1,9 g HJO_3, 5 ml CCl_4 und 10 ml verdünnte H_2SO_4 (aus gleichen Volumina H_2O und konz. H_2SO_4). Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 90°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Polymer durch Eingießen in Methanol, das zur Entfernung von überschüssigem Jod etwas $NaHSO_3$ enthält, ausgefällt. Das Produkt wird noch zweimal aus benzolischer Lösung mit Methanol umgefällt. Anschließend wird es im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: fast quantitativ

Jodgehalt: 18,8 Gew. % = 18,9 Mol % jodierter Grundbaustein

2.5. Poly-p-vinyltriphenylphosphan (Polymer V, Abb. 1b)

Synthese unter Argon als Schutzgas

Zu 100 ml einer Lösung von n-Butyllithium (0,5 Mol/l) in Benzol werden bei Zimmertemperatur langsam und unter starkem Rühren im Laufe mehrer Stunden (ca. 8 Std.) 4 g Poly-p-Jodstyrol (18,8 Gew.% Jod, MG = 300 000) in 250 ml Benzol zugetropft. Da die entstehende makromolekulare, metallorganische Verbindung in Benzol weniger gut löslich ist als das eingesetzte Polymer, setzt sich ein Niederschlag ab. Nach Kühlen der Reaktionsmischung auf 5°C werden 25 ml $ClP(Ph)_2$ in 30 ml Benzol tropfenweise innerhalb von einer Stunde zugegeben. Danach wird auf ca. 50°C erwärmt und so lange gerührt, bis sich der Niederschlag auflöst (ca. 3 Std.). Nach Weiterrühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird das Polymer durch Fällung in

ca. 4 l Methanol isoliert.
Die weiteren Reinigungsschritte können an der Luft durchgeführt werden, ohne daß Oxydation zu Phosphanoxid zu beobachten ist, wenn auf Äther, wie Dioxan oder THF, als Lösungsmittel verzichtet wird.
Dabei wird das Polymer mehrfach in Benzol gelöst und mit Methanol gefällt.
Ausbeute: praktisch quantitativ
P-Gehalt: 3,82 % = 16,6 Mol % Phosphangrundbaustein
Jod-Gehalt: -
IR: Abb. 18a
^{31}P-NMR: Abb. 17, - 6,4 ppm in $CHCl_3$ relativ zu H_3PO_4

2.6. Poly-p-vinyltriphenylphosphanoxid (Polymer VI, Abb. 1b)

Die Oxydation und Isolierung geschieht in derselben Weise wie die des Poly-p-vinylbenzyldiphenylphosphans.
IR: Abb. 18b
^{31}P-NMR: 29,1 ppm in $CHCl_3$ relativ zu H_3PO_4

2.7. PEO-Dijodid
Methode a)
Die Synthese erfolgt unter strömendem Stickstoff als Schutzgas. 10 g PEO 3000 (6,7 mMol OH-Gruppen) und 3,5 g $P(Ph)_3$ (13,2 mMol) werden in 100 ml trockenem Benzol unter Erwärmen auf ca. 50°C gelöst. Nach dem Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur werden innerhalb von 30 Min. portionsweise unter Rühren 2 g = 13,2 mMol JCN (114) zugegeben. Ein gelblicher Niederschlag von $OP(Ph)_3$ wird beobachtet und im Stickstoffstrom Blausäure nachgewiesen. Ca. 5 bis 6 Stunden wird bei Zimmertemperatur weitergerührt, wobei zur Vervollständigung der Reaktion die Blausäure mit dem Stickstoffstrom aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Nach dem Filtrieren

wird das PEO-Dijodid mit ca. 1 Liter trockenem Diäthyläther gefällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird der Ansatz ca. 1 Std. mit Eis gekühlt. Das PEO-Dijodid wird filtriert und im Vakuum getrocknet. Sowohl Filtrat als auch das Polymer sind stark gelb gefärbt. Da sich die gelbe Verunreinigung schlecht in Äther löst, ist das Polymer durch Fällen mit Äther nicht zu reinigen. Deshalb wird es in ca. 0,5 l Äthanol gelöst und durch Abkühlen auf ca. -5°C zur Fällung gebracht, filtriert und getrocknet. Diese Reinigungsoperation wird noch siebenmal wiederholt, wobei nach der ersten Äthanolfällung an der Luft gearbeitet werden kann. Nach diesem Reinigungsverfahren ist das PEO-Dijodid nur noch schwach gelb gefärbt. Letzte Reste dieser Verunreinigung lassen sich mit Kieselgel H entfernen. Dabei wird das Polymer in Benzol gelöst und unter Schütteln solange mit Kieselgel versetzt, bis die benzolische Lösung farblos wird. Zu große Mengen davon sind zu vermeiden, da zu hohe Polymerverluste eintreten. Nach dem Filtrieren der Lösung wird das Polymer mit ca. 1 Liter trockenem, peroxidfreiem Diäthyläther gefällt, filtriert und getrocknet.
Man erhält auf diese Weise schneeweißes PEO-Dijodid in ca. 60%iger Ausbeute.
Jodgehalt: 8,4 %
^{13}C-NMR: Abb. 19

Methode b)
Die Synthese erfolgt unter Stickstoff als Schutzgas
5 g PEO 3000 werden zusammen mit 3,5 g $P(Ph)_3$ in ca. 100 ml trockenem Benzol unter Erwärmen auf 50°C gelöst. Nach dem Abkühlenlassen auf Raumtemperatur werden 3,35 g Jod portionsweise unter Rühren zugegeben. Schon nach wenigen Minuten fällt ein gelber Niederschlag aus. Sechs Stunden wird bei Zimmertemperatur weitergerührt. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit 20 ml

absolutem Äthanol versetzt, wobei die gelb gefärbte Lösung nach wenigen Minuten farblos wird. Das Polymer wird, wie schon beschrieben, mit einem Liter trockenem Diäthyläther gefällt, filtriert und getrocknet. Man erhält einen weißen Festkörper, der sich an der Luft jedoch stark gelb färbt. Die Reinigung mit Äthanol in der schon beschriebenen Weise erfolgt deshalb zweckmäßigerweise unter Schutzgas. Sollte sich das Polymer nach Ende des Reinigungsverfahrens an der Luft schwach gelb färben, kann es mit Kieselgel H gereinigt werden.

Ausbeute: ca. 60 %

Jodgehalt: 12,0 %

2.8. Bis(diphenylphosphanoxid)polyäthylenoxid

Methode a)

Synthese unter Stickstoff als Schutzgas

Zu 100 ml einer ca. 5%igen Lösung von $KP(Ph)_2$ in Dioxan wird eine ca. 3%ige von PEO-Dijodid bei Raumtemperatur unter starkem Rühren schnell zugegeben, wobei sich die orangerote Farbe rasch aufhellt. Um 100%igen Umsatz zu erreichen, sollte am Ende der Reaktion die Lösung noch schwach rot gefärbt sein. Sollte dieser Punkt überschritten worden sein, gibt man mit einer Spritze noch so viel der $KP(Ph)_2$ enthaltenen Lösung zu, bis die rote Farbe über einen Zeitraum von 30 Min. bestehen bleibt. Dann wird das Polymer mit Diäthyläther gefällt und getrocknet.

Alle weiteren Operationen werden an der Luft ausgeführt, wobei die Phosphangruppe durch Luftsauerstoff zum Phosphanoxid oxydiert wird.

Zur Entfernung des im Polymer festgehaltenen KJ wird das Polymer in trockenem Benzol unter Erwärmen gelöst und ca. 20 Std. stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren von nicht gelöstem und ausgefallenem KJ wird das Polymer mit Diäthyläther gefällt, filtriert und getrocknet. Diese Reinigungsoperation wird ca. viermal wiederholt.

Man erhält ein weißes Polymer, in dem praktisch kein Jod mehr nachweisbar ist.

Ausbeute: 95 %

P-Gehalt: 1,8 %

^{13}C-NMR: Abb. 20, Tab. 8

^{31}P-NMR: 30,2 ppm in $CHCl_3$ relativ zu H_3PO_4

Methode b)

Synthese unter Stickstoff als Schutzgas

5 g PEO-Dijodid werden in 300 ml trockenem Toluol gelöst und zum Sieden erhitzt. Langsam wird eine 20%ige Lösung von $(Ph)_2P\text{-}OCH_3$ in Toluol etappenweise so zugegeben, daß nach jeder Eintropfeine Destillationsphase folgt, in der das gebildete CH_3J herausdestilliert wird. Dies ist wegen folgender Konkurrenzreaktion nötig:

$$(Ph)_2P\text{-}OCH_3 \xrightarrow{CH_3J} (Ph)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\text{-}CH_3$$

Schon katalytische Mengen Methyljodid reichen aus, diese Isomerisierung zu vollziehen. Weitere Zugabe von $(Ph)_2P\text{-}OCH_3$ geschieht deshalb zweckmäßigerweise erst, nachdem im Destillat mit Silbernitrat kein Jodid mehr nachgewiesen werden kann. Je nach der Menge des zugetropften Diphenylphosphinigsäuremethylesters und je nachdem, wie gründlich das Methyljodid in den Destillationsphasen entfernt wird, ist mehr oder weniger $(Ph)_2P\text{-}OCH_3$ für einen 100%igen Umsatz erforderlich. Herausdestilliertes Toluol wird bei dieser Umsatztechnik jedesmal wieder ergänzt. Die Umsetzung wird erst dann gestoppt, wenn in der Reaktionslösung kein Jodid mehr nachweisbar ist. Insgesamt 1,5 l Toluol und ca. 35 ml $(Ph)_2P\text{-}OCH_3$ werden verbraucht, bis ein 100%iger Umsatz erreicht wird. Die Reaktionszeit beträgt ca. 10 Std. Danach wird die Lösung am Rotations-

verdampfer auf ca. 100 ml eingeengt und das Polymer mit 1 l Diäthyläther gefällt.
Die weitere Reinigung geschieht wie schon beschrieben.
P-Gehalt: 1,8 %

Diphenylphosphinigsäuremethylester wird nach A. Arbusov (115) hergestellt.
^{31}P-NMR: 116,9 ppm in $CHCl_3$ relativ zu H_3PO_4

2.9. Niedermolekulare Vergleichsverbindungen

Benzyldiphenylphosphanoxid

2,4 g Magnesium in 15 ml trockenem Diäthyläther werden zur Aktivierung mit etwas 1,2-Dibromäthan unter Rühren bei Zimmertemperatur versetzt. An der sofort einsetzenden Äthylenbildung erkennt man das Eintreten der Reaktion. Dann wird eine Lösung von 12,7 g Benzylchlorid in 100 ml Diäthyläther so zugetropft, daß der Äther am Sieden gehalten wird. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung noch eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlenlassen auf Raumtemperatur werden 17 ml Chlordiphenylphosphan in 200 ml Äther unter Kühlen auf 10°C langsam zugegeben. Da am Ende der Reaktion die Lösung durch ausgefallenes $MgCl_2$ fast fest wird, werden noch ca. 100 ml Äther zugesetzt. Nach halbstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird die Lösung an der Luft filtriert, wobei im Filtrat ein Niederschlag von Phosphanoxid zu beobachten ist, das durch Oxidation des Benzyldiphenylphosphans gebildet wird und in Äther schlecht löslich ist. Das $MgCl_2$ wird noch mit ca. 200 ml $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten Äther- und Chloroformphasen werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die ölige Masse wird in 200 ml Chloroform und 100 ml Aceton gelöst und auf ca. 10°C heruntergekühlt. Zur Vervollständigung der Oxydation werden noch ca. 11 ml 30%ige H_2O_2-Lösung langsam zugegeben. Danach wird noch eine halbe Stunde bei Zimmertem-

peratur gerührt. Überschüssiges H_2O_2 wird durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird bis zur Klarheit unter Schütteln mit $MgSO_4$ versetzt und filtriert. Zur besseren Kristallisation werden noch 100 ml Diäthyläther zugegossen, wobei sofort weiße Nadeln ausfallen. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird die Lösung noch 2 Tage in den Kühlschrank gestellt. Danach wird filtriert und das Produkt noch mehrmals aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 15 g (56 % auf $ClP(Ph)_2$ bezogen)

Smp.: 192°C

Elementaranalyse: $C_{19}H_{17}OP$ MG = 292,32

berechnet: C: 78,07 H: 5,86

gefunden: C: 78,2 H: 5,9

IR: Abb. 37

^{1}H-NMR: Abb. 41

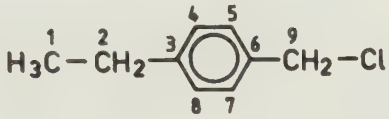
^{31}P-NMR: Tab. 7

Die Synthese dieser Verbindung aus $LiP(Ph)_2$, Benzylchlorid und H_2O_2 ist in (119) beschrieben.

$p\text{-}H_5C_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}Cl$

Zu 150 ml Äthylbenzol, das auf - 10°C gekühlt wird, wird ein Gemisch aus 32,2 g Chlormethylmethyläther und 10,4 g $SnCl_4$ innerhalb einer Stunde zugetropft. Weitere 3 Stunden wird bei - 10°C gerührt. Dann wird die Reaktionslösung langsam in 0,5 l konzentrierte, auf 5°C gekühlte $NaHCO_3$-Lösung gegossen. So lange wird geschüttelt, bis die Gasentwicklung aufhört, und die Lösung nicht mehr sauer reagiert. Die organische Phase wird abgetrennt und filtriert. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 75 ml Äthylbenzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Klarheit mit $MgSO_4$ versetzt und nach einer halben Stunde

filtriert. Ähtylbenzol wird dann am Rotationsverdampfer abgezogen.
Die anschließende Vakuumdestillation bei 10 Torr liefert 10 g
Produkt (Kp_{10} = 86 - 87°C, Lit.: Kp_{15} 95 - 96 °C)
Ausbeute: 16 % auf Chlormethylmethyläther bezogen
IR: C-Cl Valenzschwingung 719 cm^{-1}
GC: ca. 5 - 8 % ortho-Produkt werden bei dieser Synthese gebildet.
^{13}C-NMR:



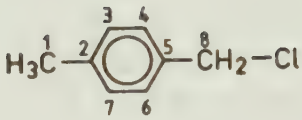
ppm	Zuordnung
15,33	C_1
28,47	C_2
46,11	C_9
128,09	$C_{4,8}$
128,55	$C_{5,7}$
134,75	C_6
144,48	C_3

Die Chlormethylierung von substituierten Aromaten unter Verwendung von $ZnCl_2$ als Katalysator ist in (120, 121) beschrieben.

p-CH_3-C_6H_4-CH_2-Cl

Diese Verbindung wird wie oben hergestellt.
IR: C-Cl Valenzschwingung 723 cm^{-1}
GC: ebenfalls ca. 5 - 8 % ortho-Produkt werden gefunden

^{13}C-NMR:



ppm	Zuordnung
21,17	C_1
46,23	C_8
128,66	$C_{3,7}$
129,50	$C_{4,6}$
134,68	C_5
138,31	C_2

Isomerenfreies Produkt erhält man, wenn man die Verbindung aus reinem, käuflichem p-CH_3-C_6H_4-CHO durch Reduktion zum Alkohol mit Hilfe der gekreuzten Cannizzaro-Reaktion (122) herstellt. Daraus entsteht durch Umsetzung mit PCl_3 p-CH_3-C_6H_4-CH_2-Cl (123).

p-CH_3-C_6H_4-P(O)$(Ph)_2$

p-Methylbenzylmagnesiumchlorid wird wie Benzylmagnesiumchlorid aus 7,5 g p-CH_3-C_6H_4-CH_2-Cl und 1,3 g Magnesium in 50 ml trockenem Diäthyläther hergestellt. Dazu gibt man bei 10°C eine Lösung aus 11,8 g $ClP(Ph)_2$ in 50 ml Äther. Nach ca. einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig unter Eiskühlung 200 ml Wasser und 150 ml Chloroform zugesetzt. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase dreimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in $CHCl_3$/Aceton 1:1 gelöst. Die Oxydation des Phosphans erfolgt bei ca. 10°C mit soviel 30%igem H_2O_2, bis durch schwefelsaures Titanylsulfat über-

schüssiges H_2O_2 angezeigt wird. Nach halbstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet. Die gelbe Lösung wird bis zur Entfärbung mit Kieselgel H versetzt und filtriert. Nach Zusatz von etwas Äther wird die Lösung in den Tiefkühlschrank gestellt.
Das Ausgefallene Produkt wird noch zweimal aus Aceton/Äthanol (2:1) unter Zusetzung von etwas Diäthyläther umkristallisiert.
Ausbeute: 6,7 g (41 % bezogen auf $ClP(Ph)_2$)

Elementaranalyse: $C_{20}H_{19}OP$ MG= 306,35
berechnet: C: 78,42 H: 6,25
gefunden: C: 78,3 H: 6,3

IR: Tab. 7
^{1}H-NMR: Tab. 6
^{31}P-NMR: Tab. 7

$p\text{-}C_2H_5\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$

Diese Verbindung wird analog $p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}P(O(Ph)_2$ hergestellt und aus Aceton durch Zugabe von etwas Diäthyläther umkristallisiert.
Elementaranalyse: $C_{21}H_{21}PO$ MG = 320,37
berechnet: C: 78,73 H: 6,61
gefunden: C: 78,9 H: 6,7
IR: Tab. 7
^{1}H-NMR: Tab. 6
^{31}P-NMR: Tab. 7

H_5C_2-P(O)$(Ph)_2$

Äthylmagnesiumbromid wird aus 10,9 g Äthylbromid und 2,43 g Magnesium in ca. 60 ml Diäthyläther hergestellt. Dazu gibt man bei 10°C eine Lösung aus 16 ml $ClP(Ph)_2$ und 30 ml Diäthyläther. Nach ca. einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und mit ca. 150 ml Chloroform nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in ca. 200 ml Chloroform/Aceton (1:5) gelöst. Die Oxydation wird mit ca. 10 ml 30%igem H_2O_2 bei 10°C ausgeführt. Überschüssiges Oxydationsmittel wird nach Zugabe von 200 ml Chloroform durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit $MgSO_4$ werden ca. 100 ml Diäthyläther zugesetzt. Zweitägiges Stehenlassen im Tiefkühlschrank ergibt einen weißen kristallinen Festkörper, der in derselben Weise noch einmal umkristallisiert wird.

Ausbeute: 9,8 g (49,4 % bezogen auf $ClP(Ph)_2$)

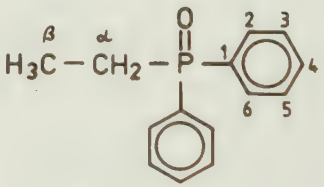
Smp.: 121°C (Lit. (124): 121°C)

Ein anderes Herstellungsverfahren beschreibt Horner (124).

IR: Tab. 7

^{31}P-NMR: Tab. 7

^{13}C-NMR:



ppm	Zuordnung	P-C-Kopplung (Hz)
5,14	C_β	$^{\beta}J_{PC} = 5,86$
22,36	C_α	$^{\alpha}J_{PC} = 73,24$
128,27	$C_{3,5}$	$^{3}J_{PC} = 11,72$
130,54	$C_{2,6}$	$^{2}J_{PC} = 8,79$
131,25	C_4	$^{4}J_{PC} = 2,93$
132,87	C_1	$^{1}J_{PC} = 96,68$

$(p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-})_3PO$

p-Methylbenzylmagnesiumchlorid wird aus 7,5 g $p\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}Cl$ und 1,3 g Magnesium in 50 ml Diäthyläther synthetisiert. Dazu gibt man bei 10°C eine Lösung von 2 g PCl_3 in 50 ml Äther. Danach wird noch eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlenlassen auf Raumtemperatur werden vorsichtig Eis und 100 ml Chloroform zugegeben. Die Phasen werden getrennt un die Chloroform/Äther-Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in Aceton/Chloroform 1:1 gelöst, wobei sich die Lösung durch die Oxydation des Phosphans zu Phosphanoxid leicht erwärmt. Zur Vervollständigung der Oxydation wird ca. 1 ml 30%iges H_2O_2 langsam unter Eiskühlung zugegeben. Überschüssiges Oxydationsmittel wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Festkörper mehrmals aus Aceton/Äther umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g (47,4 % bezogen auf PCl_3)

Smp.: 169°C (Lit. (125) 168 - 169 °C)

Die Synthese dieser Verbindung aus Benzylhalogenid, Jod und rotem Phosphor ist in (125) beschrieben.

IR: Tab. 7

^{31}P-NMR: Tab. 7

3. Herstellung der Komplexe

3.1. $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 3, Tab. 10)

Synthese unter Schutzgas

0,5 g phosphanmodifiziertes, lineares Polystyrol (2.2./ 1,2 % P) werden in 25 ml Benzol gelöst und 60 mg $CoCl_2$ zugesetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wird überschüssiges, in Benzol unlösliches $CoCl_2$ abfiltriert. Durch Gefriertocknung entsteht ein pulverförmiges, leicht lösliches, blaues Polymer.

Ausbeute: 0,4 g (80 % d. Th.)

Elementaranalyse: Tab. 10

UV: Abb. 31 b

IR: Tab. 11

^{1}H-NMR: Abb. 47

3.2. $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Komplex 1, Tab. 10)

1 g phosphanoxidmodifiziertes, lineares Polystyrol (2.3./ 1,2 % P) werden in 50 ml trockenem Benzol gelöst und 120 mg $CoCl_2$ zugesetzt. Bei Raumtemperatur wird noch zwei Tage gerührt. Überschüssiges, in Benzol unlösliches $CoCl_2$ wird abfiltriert und die blaue Lösung gefriergetrocknet.

Es entsteht ein pulvriges, leicht lösliches, blaues Polymer.

Ausbeute: 0,8 g (80 % d. Th.)

Elementaranalyse: Tab. 10

UV: Abb. 31 a

IR: Abb. 38, Tab. 11

^{1}H-NMR: Abb. 45

3.3. $CoCl_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ (Abb. 28)
Austauschreaktion

0,5 g phosphanoxidmodifiziertes, lineares Polystyrol (1,2 % P) werden in 100 ml THF gelöst und 283,7 mg $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ in fester Form zugegeben. Zwei Tage wird bei Raumtemperatur gerührt. Die homogene, blaue Lösung wird in eine Ultrafiltrationszelle überführt und mit trockenem Benzol so lange membranfiltriert, bis das Ultrafiltrat farblos abläuft. Ca. 500 ml Benzol sind erforderlich. Durch Gefriertrocknung erhält man ein pulverförmiges, leicht lösliches, blaues Produkt.
Ausbeute: 0,4 g (80 % d. Th.)
Elementaranalyse: S.78

3.4. $CoCl_2(PS\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 6, Tab. 10)

0,25 g $PS\text{-}P(Ph)_2$ (3,82 % P) werden in 50 ml trockenem Benzol gelöst und mit 100 mg $CoCl_2$ versetzt, das sich in Benzol nicht löst. Die Komplexbildung erkennt man an der Blaufärbung der Lösung. Schon nach ca. einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird die Lösung tiefblau. Durch die zu hohe Phosphorbeladung des Polymers tritt jedoch schon kurz darauf ein blauer, gummiartiger Niederschlag auf, der durch Quervernetzung des Polymers über das Metall hervorgerufen wird. Mit steigender Vernetzung hellt sich die Lösung zusehends auf. Nach weiterem zweistündigem Rühren muß die Reaktion abgebrochen werden, damit noch lösliches Produkt erhalten wird. Durch Filtrieren und Gefriertrocknen der blauen Lösung erhält man 75 g blauen Komplex (30 % Ausbeute).
Elementaranalyse: Tab. 10

3.5. $CoCl_2(PEO\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$

0,2 g PEO-Phosphanoxid (1,8 % P) werden in 50 ml Benzol gelöst und 75 mg $CoCl_2$ zugesetzt. Nach 24stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird von überschüssigem, in Benzol unlöslichem $CoCl_2$ abfiltriert, und der polymere Komplex durch Eingießen in ca. 500 ml trockenen, peroxidfreien Diäthyläther gefällt, filtriert und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird er mehrmals in 50 ml Benzol gelöst und wie oben gefällt.

Ausbeute: 160 mg (80 % d. Th.)

Elementaranalyse: Co: 1,7 % Cl: 2,0 % (S.)

UV: Abb. 32

3.6. $CoCl_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$

Zu 1,3 g $CoCl_2$ und 5,85 g $Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$ gibt man unter Sieden so viel wasserfreies Äthanol, bis die Lösung homogen ist. Beim langsamen Abkühlen auf 0°C fallen blaue Kristalle aus, die noch zweimal aus absolutem Äthanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 6,5 g (91 % d. Th.)

Elementaranalyse: $C_{38}H_{34}Cl_2CoO_2P_2$ MG = 714,45

ber.: C: 63,88 H: 4,80 Co: 8,25 Cl: 9,92

gef.: C: 63,6 H: 4,8 Co: 8,5 Cl: 9,8

UV: Abb. 33

IR: Abb. 34, Tab. 11

^{1}H-NMR: Abb. 42

magnetische Messung: $\chi_{Dia} = -444{,}62 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol

($\chi_{Dia,\ Ligand} = -190{,}31 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol)

Die diamagnetische Korrektur wird nach (116) berechnet.

$\chi_{Korr.} = 9{,}881 \cdot 10^{-3}$ cm^3/Mol (bei 20°C)

$\mu_{eff} = 4{,}82$ B.M.

3.7. $CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$

Ein Gemisch aus 0,5 g $CoBr_2$ und 1,34 g $Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$ wird mit 80 ml trockenem Nitromethan versetzt. Unter Rühren wird die Suspension zum Sieden gebracht und heiß filtriert. Aus der homogenen Lösung fallen beim langsamen Abkühlen auf 0°C türkisfarbene Kristalle aus. Die Verbindung wird noch zweimal aus Nitromethan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,6 g (87 % d. Th.)

Elementaranalyse: $C_{38}H_{34}Br_2CoO_2P_2$ MG = 803,38

ber.: C: 56,81 H: 4,27 Br: 19,89

gef.: C: 56,7 H: 4,3 Br: 20,1

UV: Abb. 33

IR: Abb. 35, Tab. 11

^{1}H-NMR: Abb. 43

magnetische Messung: $\chi_{Dia} = -464,62 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol

$\chi_{Korr.} = 9,405 \cdot 10^{-3}$ cm^3/Mol (20°C)

μ_{eff}: 4,70 B.M.

3.8. $CoJ_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$

Dieser Komplex wird analog wie $CoBr_2(Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2)_2$ hergestellt.

Ansatz: 1 g CoJ_2, 1,87 g $Ph\text{-}CH_2\text{-}P(O)(Ph)_2$

Ausbeute: 2,2 g (77 % d. Th.)

Elementaranalyse: $C_{38}H_{34}CoJ_2O_2P_2$ MG = 897,38

ber.: C: 50,86 H: 3,82 J: 28,28

gef.: C: 50,7 H: 3,7 J: 28,7

UV: Abb. 33

IR: Abb. 36

^{1}H-NMR: Abb. 44

magnetische Messung: $\chi_{Dia} = -496{,}62 \cdot 10^{-6}$ cm^3/Mol

$\chi_{Korr.} = 9{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm^3/Mol (20°C)

$\mu_{eff} = 4{,}80$ B.M.

3.9. $NiBr_2(PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2)_2$ (Komplex 7, Tab. 10)

Synthese unter Schutzgas

320 mg phosphanmodifiziertes, lineares Polystyrol ($PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2$) (1,2 % P) werden in 25 ml trockenem Benzol gelöst und mit 135 mg wasserfreiem $NiBr_2$ versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wird nicht umgesetztes, überschüssiges, in Benzol unlösliches $NiBr_2$ abfiltriert. Die Gefriertrocknung liefert ein pulverförmiges, lösliches, grünes Polymer.

Ausbeute: 250 mg (78 % d. Th.)

Elementaranalyse: Tab. 10

UV: Abb. 48

3.10 Polymerer Eisenkomplex (Abb. 50)

Synthese unter Schutzgas

0,4 g phosphanmodifiziertes, lineares Polystyrol ($PS\text{-}CH_2\text{-}P(Ph)_2$) (1,2 % P) und 57 mg $CpFe(CO)_2Br$ werden in 25 ml gelöst. Nach viertägigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung in eine Ultrafiltrationszelle überführt und so lange mit trockenem Benzol membranfiltriert, bis das Ultrafiltrat farblos abläuft. Ungefähr 600 ml Benzol werden dazu benötigt. Die anschließende Gefriertrocknung liefert ein lösliches, grünes Polymer.

Ausbeute: 360 mg (90 % d. Th.)

Elementaranalyse: S.107

IR: Abb. 49

^{31}P-NMR: Abb. 51, 69,5 ppm relativ zu H_3PO_4

3.11. $CpFe(CO)_2Br$

Dieser Komplex wird mit geringen Abweichungen nach (118) hergestellt.

Synthese unter Schutzgas

Eine Lösung von 1,4 g Brom in 50 ml trockenem Chloroform wird tropfenweise unter Rühren innerhalb einer Stunde zu einer auf - 5°C gekühlten Lösung von 2,7 g $\left[CpFe(CO)_2\right]_2$ in 150 ml Chloroform zugegeben. Die Lösung wird weitere zwei Stunden bei - 5°C gerührt. Überschüssiges Brom wird mit einer ca. 5%igen $Na_2S_2O_3$ Lösung entfernt und die Chloroformlösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Einengen auf ca. 50 ml am Rotationsverdampfer werden ca. 50 ml Ligroin zugegeben. Das Gefäß wird mehrere Tage in den Tiefkühlschrank gestellt. Das ausgefallene Produkt wird durch Filtrieren und Trocknen isoliert. Zur weiteren Reinigung wird es in Chloroform gelöst, mit Al_2O_3 (neutral) versetzt und nach mehrmaligem Schütteln filtriert, wobei Nebenprodukte vom Al_2O_3 festgehalten werden. Die Chloroformlösung wird mit Ligroin versetzt und wie oben aufgearbeitet.

Ausbeute: 1,7 g (43,4 % auf Fe bezogen)

Elementaranalyse: $C_7H_5FeBrO_2$ MG = 256,87

ber.: C: 32,73 H: 1,96 Br: 31,1

gef.: C: 32,5 H: 1,9 Br: 31,5

IR: CO-Valenzschwingungen 2049 und 1995 cm^{-1}

^{13}C-NMR: δ_{CO}: 212,13 ppm, δ_{Cp}: 84,75 ppm in $CDCl_3$ relativ zu TMS

3.12. Niedermolekulare Komplexe

Folgende Übergangsmetallkomplexe werden nach publizierten Vorschriften hergestellt:

$CoCl_2(P(Ph)_3)_2$ nach (58)

$CoCl_2(OP(Ph)_3)_2$ nach (126)

$NiBr_2(P(Ph)_3)_2$ nach (127)

3.13. Allgemeine Beschreibung einer Hydroformylierung

Alle Operationen werden unter Schutzgas ausgeführt.
Der verwendete Prokatalysator wird in einem Gemisch aus THF/Benzol im Volumenverhältnis 1:1 gelöst. Dazu kommen das Olefin und der Standard. Mit einer gasdichten Spritze wird die Mischung in einen Edelstahlautoklaven gegeben, der vorher mindestens 20mal unter Benutzung einer Ölpumpe sekuriert wurde. Das Synthesegas wird über eine druckfeste Leitung aus einer Stahlflasche in den Autoklaven gepreßt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß in ein auf 150°C geheiztes Ölbad gestellt, das mit einer über ein Kontaktthermometer geregelten Heizplatte auf konstante Temperatur gehalten wird. Die Lösung im Autoklaven wird mit einem Magnetkern gerührt.
Nach der für die Katalyse vorgesehenen Zeit wird der Autoklav aus dem Ölbad genommen. Nachdem er auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Synthesegas abgefackelt. Die Lösung wird mit einer Spritze in ein Schlenkgefäß überführt. Die Analyse der Produkte erfolgt mittes Gaschromatographie.

GC-Säule: 3 m Glassäule, I.D. = 3 mm

5 % Carbowax 20 M auf Chromosorb P-AW, 80 - 100 mesh

Programm: 50 - 180° C / 7° C pro Minute

D. ZUSAMMENFASSUNG

Aus linearem, löslichem Polystyrol werden mittels polymeranaloger Umsetzung phosphan- und phosphanoxidmodifizierte Copolymere synthetisiert und mit Hilfe der Elementaranalyse, IR und FT-NMR charakterisiert.

Mit der "Monte-Carlo-Methode" wird berechnet, mit welcher Wahrscheinlichkeit bei polymeranalogen Reaktionen die eingeführten funktionellen Gruppen bestimmte Abstände einnehmen können. Dabei stellt sich heraus, daß keine Gleichverteilung vorliegt, sondern eine geometrische Verteilung der Abstände auftreten sollte, bei der kleinere gegenüber größeren Abständen bevorzugt sind.

PEO-Phosphanoxid wird über das PEO-Dijodid in quantitativer Ausbeute nach zwei Verfahren synthetisiert und charakterisiert.

Das komplexchemische Verhalten der polymeren Liganden wird untersucht. Zur Bildung der Komplexe vom Typ MeX_2L_2 werden zwei Liganden des Polymers benötigt, so daß zwei Reaktionswege bei Polymeren mit mehreren Liganden pro Molekül offenstehen. Im ersten Fall können Liganden verschiedener Moleküle koordinieren, was zu einer ausgedehnten Raumnetzstruktur führt, wodurch der Komplex unlöslich wird. Diese Reaktionsweise wird aufgrund der Zielsetzung, lösliche Komplexe herzustellen, als unerwünschte Nebenreaktion angesehen. Der zweite Fall tritt ein, wenn zwei Liganden desselben Polymermoleküls komplexieren. Dies führt zu einem löslichen Polymerkomplex mit Chelatstruktur. Es konnte gezeigt werden, daß bei hohen Beladungen des Polymers mit Komplexliganden und hoher Polymerkonzentration die erste Reaktion bevorzugt wird, so daß lösliche Komplexe dieses Typs in befriedigender Ausbeute nicht hergestellt werden können. Erst bei entsprechend geringerer Beladung und niedrigerer Polymerkonzen-

tration überwiegt die zweite Reaktion, die zu löslichen Komplexen mit vollständigem Komplexierungsgrad führt. Die Existenz dieser Komplexe wird auf die Knäuelstruktur und den Chelateffekt zurückgeführt. Ihr Verhalten läßt sich mit Hilfe bis heute über Polymere entwickelten Modellvorstellungen in Einklang bringen.

Als Metalle zur Herstellung der polymeren MeX_2L_2 Komplexe dienen Co und Ni. Ihre Charakterisierung erfolgt mit Elementaranalyse, UV, IR und ^{1}H-FT-NMR. Zum Vergleich werden schon bekannte und noch nicht bekannte niedermolekulare Komplexe herangezogen.

Mit dem phosphanoxidmodifizierten PEO-Liganden sind Quervernetzungen nicht zu befürchten, da pro Molekül nur zwei Liganden zur Verfügung stehen, die im ungünstigsten Fall lange, über das Metall verbundene Ketten bilden können, die die Löslichkeit nicht so beeinflussen, daß Ausfällungen eintreten. Die Bildung von Chelatkomplexen ist bei diesem Träger aufgrund der Knäuelstruktur nicht auszuschließen. Hinsichtlich der Löslichkeit brauchen bei diesen Komplexen nicht solche Vorsichtsmaßregeln getroffen werden wie beim Polystyrolträger. Dieses Verhalten wird am Beispiel $CoCl_2L_2$ demonstriert.
Ein polymerer Eisenkomplex am phosphanmodifizierten Polystyrolträger wird synthetisiert, der nur über einen polymeren Phosphanliganden an den löslichen Anker geknüpft wird, so daß intermolekulare Quervernetzung über das Metall nicht mehr möglich ist.

Hydroformylierungen mit den an die polymeren Träger fixierten Übergangsmetallkomplexen werden durchgeführt und mit $Co_2(CO)_8$ und niedermolekularen Komplexen verglichen. Der Vergleich der n-Selektivitäten der polymeren Kobaltprokatalysatoren mit der von Dikobaltoctacarbonyl zeigt, daß wahrscheinlich eine aktive Spezies unter katalytischen Bedingungen vom Träger abdissoziiert und in diesem Zustand die katalytische Umsetzung vornimmt. Unter Aufarbeitungs-

bedingungen wird diese Spezies jedoch wieder an den polymeren Träger gebunden. Die polymeren Kobaltkomplexe wirken also als Depot-Katalysatoren oder als Depot-Prokatalysatoren. Sowohl die phosphan- als auch die phosphanoxidmodifizierten Polystyrole eignen sich gleichermaßen als Depot-Liganden. Eine Recyclisierung ist möglich, wenn die technischen Probleme der Membranfiltration gelöst werden.

Bei den besprochenen Nickel- und Eisenkomplexen wird Hydroformylierungsaktivität nachgewiesen. Nur hinsichtlich des Umsetzungsgrades unter vergleichbaren Bedingungen bestehen Unterschiede, wobei Kobalt am aktivsten ist, und die beiden anderen Metalle ungefähr gleich wirksam sind. Eine Begründung wird geliefert, weshalb der polymere Eisenkomplex nicht als Depot-Prokatalysator wirkt.

Literaturverzeichnis

1.) R. H. Grubbs, Chem. Technol. 512 (1977) und dort zitierte Literatur

2.) J. Meyer-Tischler, Dissertation, Tübingen 1977 und dort zitierte Literatur

3.) E. Bayer, V. Schurig, DOS 2 326 489 (1974)

4.) E. Bayer, V. Schurig, Angew. Chem. 87, 484 (1975)

5.) V. Schurig, E. Bayer, Chem. Technol. 212 (1976)

6.) A. Gaede, Diplomarbeit, Tübingen 1973

7.) K. W. Pepper, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc. (1953), 4097

8.) M. Kraft: Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe, Verlag Chemie 1973

9.) E. Pretsch, T. Clerk, J. Seibl, W. Simon: Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektrospopischen Methoden, Springer-Verlag 1976

10.) Belg. Patent 739, 607

11.) G. O. Evans, C. U. Pittmann, R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, J. Organometal. Chem. 67, 295 (1974)

12.) H. W. Relles, R. W. Schluenz, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6469 (1974)

13.) D. Braun, Makromol. Chem. 30, 85 (1959)

14.) D. Braun, K. Daimon, G. Becker, Makromol. Chem. 62, 183 (1963)

15.) V. Schurig, Privatmitteilung

16.) J. M. Casper, E. E. Remsen, Spectrochimica Acta 34 A, 1 (1978)

17.) J. C. Galin, P. Remp, J. Parrod, Comp. Rend. 260, 5558 (1965)

18.) B. Koppenhöfer, Diplomarbeit, Tübingen 1976

19.) F. Brandstetter, Dissertation, Tübingen 1974

20.) J. Bradbury, K. P. Forest, R.H. Nuttal, D.W.A. Shoup, Spectrochim. Acta 23 A, 2701 (1967)

21.) H. Köster, Tetrahedron Letters 16, 1535 (1972)

22.) L. Horner, H. Oediger, H. Hoffmann, Annalen 626, 26 (1959)

23.) A.G. Anderson, F.J. Freenov, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5037 (1964)
(J. Org.: Chem. 37, 626 (1972)

24.) K. Haga, M. Yoshikawe, T. Kato, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 3922 (1970)

25.) E. Bortel, R. Lamst, Makromol. Chem. 178, 2617 (1977)

26.) K.A.O. Starzewski, H.T. Dieck, Phosphorus (1976), 177

27.) J. Kohlas: Stochastische Methoden des Operations Research, Teubner, Stuttgart 1977, 1. Aufl.

28.) N. Schmitz, F. Lehmann: Monte-Carlo-Methoden I. Erzeugen und Testen von Zufallszahlen. Verlag Anton Hain, Meisenheim am Glan, 1976

29.) J. Kohlas: Monte-Carlo-Simulation im Operations Research. Springer-Verlag, 1972

30.) H. Meschkowski: Wahrscheinlichkeitsrechnung, B.I. - Hochschultaschenbuch 285, Bibliographisches Institut, Mannheim 1968

31.) R.H. Andreatta, H. Rink, Helv. Chim. Acta 56, 1205 (1973)

32.) C. G. Overberger, K. N. Sannes, Angew. Chem. 86, 139 (1974)

33.) Belg. Patent 745, 273

34.) M. Capka, P. Svoboda, M. Kraus, J. Hetflejs, Chem. Ind. (London) (1972), 650

35.) G. Lange, Dissertation, Tübingen 1974

36.) W. Jäger, Dissertation, Tübingen 1975

37.) E. Bayer, G. Lange, DOS 2 303 081 (1974)

38.) G. Gaßmann, Dissertation, Tübingen 1973

39.) J. Schurz, K.H. Schmidt, K. Müller, Angew. Makromol. Chem. 18, 195 (1971)

40.) B. Vollmert, H. Stutz, Angew. Makromol. Chem. 20, 71 (1971)

41.) D. Braun, Angew. Chem. 88, 487 (1976)

42.) D. Braun, F.J. Quesada Lucas, Makromol. Chem. 142, 313 (1971)

43.) W. Kuhn, G. Balmer, J. Polym. Sei. 57, 311 (1962)

44.) D. Braun, E. Walter, Colloid Polym. Sei. 254, 396 (1976)

45.) C.S. Marvel, J.H. Sample, M.F. Fox, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3241 (1939)

46.) P.J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1518 (1939)

47.) F.T. Wall, J. Amer. Chem. Soc. 64, 269 (1942)

48.) H.G. Elias: Makromoleküle, A. Hüthig und Wepf, Basel - Heidelberg, 3. Auflage, 1975

49.) W. Kuhn, H. Majer, Makromol. Chem. 18/19, 239 (1956)

50.) R. Rothe: Höhere Mathematik, Teil II, Teubner, Stuttgart 1962, S. 171

51.) K.G. Allum, P.D. Hancock, I.V. Howell, R.C. Pitkethly, P.J. Robinson, J. Organonetal. Chem. 87, 189 (1975)

52.) F.A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganische Chemie, 3. Auglage, Verlag Chemie, Weinheim 1974

53.) F.A. Cotton, O.D. Faut, D.M.L. Goodgame, R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1781 (1961)

54.) Z.A. Sheka, M.A. Ablova, K.B. Yatsimirskii, Russ. J. Inorg. Chem. 14, 1465 (1969)

55.) F.A. Cotton, R.D. Barnes, E. Bannister, J. Chem. Soc. (1960), 2199

56.) K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience, Second Edtition, 1970

57.) R.H. Holm, F.A. Cotton, J. Chem. Phys. 32, 1168 (1960)

58.) F.A. Cotton, O.D. Faut, D.M.L. Goodgame, R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1780 (1961)

59.) D. Babel, D. Greifeneder, Chem. Ing. Techn. 39, 812 (1967)

60.) G.N. LaMar, J. Chem. Phys., 41, 2992 (1964)

61.) H.M. McConnel, C.H. Holm, J. Chem. Phys. 27, 314 (1957), J. Chem. Phys. 28, 107 (1958)

62.) H.M. McConnel, R.E. Robertson, J. Chem. Phys. 29, 1361 (1958)

63.) G.N. LaMar, W. D. DeW. Horrocks, L.C. Allen, J. Chem. Phys. 41, 2126 (1964)

64.) W. DeW. Horrocks, R.C. Taylor, G.N. LaMar, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3081 (1964)

65.) G.R. van Hecke, W. DeW. Horrocks, Inorg. Chem. 5, 1968 (1966)

66.) C.H. Pignolet, W. DeW. Horrocks, R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1855 (1970)

67.) L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. (1958), 719

68.) M.C. Browning, J.R. Mellor, D.J. Morgan, S.A.J. Pratt, L.E. Sutton, L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. (1962), 693

69.) F.A. Cotton, O.D. Faut, D.M.L. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. 83, 344 (1961)

70.) P.M. Treichel, R.L. Shubkin, K.W. Barnett, D. Reichard, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966)

71.) A.J. Chalk, J.F. Harrod, Advan. Organometal. Chem. 6, 119 (1968)

72.) J. Falbe, J. Organometal. Chem. 94, 213 (1975)

73.) F.E. Paulik, Cat. Rev. 6, 49 (1972)

74.) J. Falbe: Synthesen mit Kohlenmonoxid, Springer Verlag, 1967

75.) J. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol 1, Interscience Publishers, New York, 1968

76.) J. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol 2, Wiley-Interscience Publication, New York, 1977

77.) O. Roelen, Ger. Pat. 849, 548 (1938)

78.) R.F. Heck, D.S. Breslow, Chem. and Ind. (London) (1960), 467

79.) R.F. Heck, D.S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4023 (1961)

80.) R.F. Heck, Adv. Organometal. Chem. 4, 243 (1966)

81.) G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Coordination and Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim 1977

82.) V. Macho, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 36, 157 (1963)

83.) L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux, J. Organometal. Chem. 13, 469 (1968)

84.) W. Kniese, H.J. Nienburg, R. Fischer, J. Organometal. Chem. 17, 133 (1969)

85.) F. Piacenti, M. Bianchi, E. Benedetti, P. Frediani, J. Organometal. Chem. 23, 257 (1970)

86.) E.R. Tucci, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 7, 32 (1968)

87.) E.R. Tucci, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 7, 125 (1968)

88.) E.R. Tucci, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 7, 226 (1968)

89.) E.R. Tucci, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 8, 215 (1969)

90.) E.R. Tucci, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 9, 516 (1970)

91.) F. Asinger, B. Fell, W. Rupilius, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Develop. 8, 214 (1968)

92.) C.K. Brown, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A), 2753 (1970)

93.) A.J. Moffat, J. Catal. 18, 193 (1970)
" " 19, 322 (1970)

94.) R. Wyman, J. Organometal. Chem. 94, 303 (1975)

95.) M. van Boven, N. Alemdaroglu, J. M. L. Penninger, J. Organometal. Chem. 84, 65 (1975)

96.) M. Bressan, B. Corain, P. Rigo, A. Turco, Inorg. Chem. 9, 1733 (1970)

97.) W. Reppe, Ger. Pat. 805.641, 805.642 (1951)

98.) M. Hidai, T. Kuse, T. Hikita, Y.Uchida, A. Misono, Tetrahedron Letters 1715 (1970)

99.) J.L. Henrikse, J.W.E. Coenen, J. Cat. 30, 72 (1973)

100.) A. Sacco, M. Rossi, Inorg. Chim. Acta 2, 127 (1968)

101.) M. Aresta, M. Kossi, A. Sacco, Inorg. Chim. Acta 3, 227 (1969)

102.) D.G. Holah, A.N. Hughes, B.C. Hui, K. Wright, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 835 (1973)

103.) D.G. Holah, A.N. Hughes, B.C. Hui, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 427 (1974)

104.) D.G. Holah, A.N. Hughes, B.C. Hui, K. Wright, Can. J. Chem. 52, 2990 (1974)

105.) M.L.H. Green, H. Munakata, Chem. Commun. (1969), 1287

106.) C.N. Cascaval, C. Vasile, J.A. Schneider, Makromol. Chem. 131, 55 (1970)

107.) N.S. Imyanitov, D.M. Rudkovskii, J. Prakt. Chem. 311, 712 (1969)

108.) D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1968), 3133

109.) J. Tsuji, Y Mori, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 527 (1969)

110.) S.R. Su, A. Wojcicki, J. Organometal. Chem. 27, 231 (1971)

111.) Organikum, 9. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1970 und Firmenschrift der Fa. Merck, "Trocknen im Labor"

112.) Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968)

113.) Oxisorb, Messer Griesheim GmbH, Darmstadt

114.) G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. I , S. 591, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960

115.) A. Arbusov CA 43, 3801 (1949)
" " CA 44, 5832 (1950)

116.) W. Klemm in Londolt-Börnstein, 6. Aufl., Bd. I, Teil 3, Herausg. A. Eucken, K.H. Hellwege, Springer-Verlag, 1951, S. 532

117.) K. Issleib, Chem. Ber., 92, 1118 (1959)

118.) B.F. Hallam, P.L. Pauson, J. Chem. Soc. (1956), 3030

119.) A.M. Aguiar, J. Beisler, A. Mills, J. Org. Chem. 27, 1001 (1962)

120.) G. Drechsler, J. Prakt. Chem. 19, 283 (1963)

121.) G. Blaue, Bull. Soc. Chim. France, 33, 317 (1923)

122.) D. Davidson, M. Weiss, Org. Synth., 18, 79 (1938)

123.) Ch. K. Ingold, E. Rothstein, J. Chem. Soc. (1928), 1278

124.) L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel, Chem. Ber. 91, 64 (1958)

125.) L.P. Zhurauleva, M.J. Z'da, M.G. Suleimanova, A.V.Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. (1968), 38, 342, C.A. 69, 27484x (1968)

126.) K. Issleib, B. Mitscherling, Z. anorg. Chem. 304, 73 (1960)

127.) L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. (1958), 719

F ABKÜRZUNGEN

A, B ...	Molekulargewichte der Grundbausteine A, B ...
AG_X	Atomgewicht des Elements X
DMF	Dimethylformamid
ESR	Elektronenspinresonanz
FT	Fourier-Transform
GC	Gaschromatographie
IR	Infrarot
K	Komplexierungsgrad
M_A, M_B ...	Mol % der Grundbausteine A, B ...
MG_K	mittleres Molekulargewicht des polymeren Komplexes
MG_L	mittleres Molekulargewicht des polymeren Liganden
MS	Massenspektrometrie
n	Mohlzahl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
P	mittlerer Polymerisationsgrad
PEO	Polyäthylenoxid
Ph	Phenyl
PS	Polystyrol
THF	Tetrahyldrofuran
UV	Ultraviolett
Y_X	Gew. % des Elements X
χ_{Dia}	diamagnetische Korrektur der Molsuszeptibilität des Komplexes
$\chi_{Korr.}$	Molsuszeptibilität des Komplexes, die um den diamagnetischen Anteil korrigiert ist

Lebenslauf

18. 4. 1948	Geburt in Lam
1955 - 1959	Volksschule Reutlingen
1959 - 1967	Friedrich-List-Gymnasium Reutlingen
Juni 1967	Abitur
WS 67/68 - WS 72/73	Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
März 1973	Diplomprüfung in Chemie
Mai 1973 - Dez. 1973	Experimentelle Diplomarbeit
Mai 1974 - Dez. 1977	Experimenteller Teil der Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Bayer

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, G. Jung, S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, W. Kraus, H. Krüger, D. Krug, E. Lindner, H. Mauser, Eu. Müller, H. Naumer, D. Oelkrug, G. Opitz, H. Pauschmann, H. Rau, A. Rieker, W. Rundel, W. Rüdorff, W. Schweitzer, F. Seelig, H. Stegmann, E. Stumpp, H. Suhr, W. Voelter.

Offsetdruck
GmbH & Co. KG.
86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b

M. SCHADEL
» Tel. 0951/54414 » 58461 «